



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC



Universitatea
"Dunărea de Jos" din Galați

Școala doctorală de Inginerie
Centrul de Nanostructuri și
Materiale Funcționale - CNMF



Universidade
Nova de Lisboa

Programa Doutoral em
Nanotecnologias e Nanociências
CENIMAT I3N/FCT/UNL

TEZĂ DE DOCTORAT

***Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție
la temperaturi scăzute***

***Solution based functional thin films and nanostructures
processed at low temperatures***

Doctorand,

Ing. Alexandru ALEXA

Conducător de doctorat **Prof.dr.chim. Viorica Domnica MUȘAT**

Conducător de doctorat cotutelă **Prof.dr.ing. Elvira Maria FORTUNATO**

Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 10

Galați, 2017



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC



Universitatea
"Dunărea de Jos" din Galați

Școala doctorală de Inginerie
Centrul de Nanostructuri și
Materiale Funcționale - CNMF



Universidade
Nova de Lisboa

Programa Doutoral em
Nanotecnologias e Nanociências
CENIMAT I3N/FCT/UNL

Nr. Decizie Senat 919 din 26.05.2017

TEZĂ DE DOCTORAT

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție
la temperaturi scăzute*

*Solution based functional thin films and nanostructures
processed at low temperatures*

Doctorand,

Ing. Alexandru ALEXA

Conducător de doctorat **Prof.dr.chim. Viorica Domnica MUȘAT**
Conducător de doctorat cotutelă **Prof.dr.ing. Elvira Maria FORTUNATO**

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.dr.ing. Cătălin Fetecău	de la	Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
Referent	Dr.chim. Oana Carp	de la	Institutul de Chimie Fizică „Ilie G. Murgulescu” al Academiei Romane, București
Referent	Prof.dr.ing. Anca Duță Capră	de la	Universitatea „Transilvania” din Brașov
Referent	Prof.dr.ing.fiz. Nicolae Țigău	de la	Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 10

Galați, 2017

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

- Seria U 1: **Filologie-Engleză**
- Seria U 2: **Filologie-Română**
- Seria U 3: **Istorie**

Teza a fost realizată în cotutelă cu Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugalia.

Pentru realizarea tezei, autorul a beneficiat de sprijinul financiar oferit de Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale– ExcelDOC, Programul Erasmus+ (mobilitate externă la Cenimat/FCT/UNL 2016) și proiectul PN-II-PT-PCCA Contract Nr. 27/2014 NANOZON.

**

The thesis was performed in co-tutorship with Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

In order to achieve the thesis, the author has benefited of financial support offered by POSDRU/159/1.5 /S/132397 project – Excellence in research through doctoral and postdoctoral scholarships– ExcelDOC and project PN-II-PT-PCCA No. 27/2014 NANOZON.

**

Rezultatele prezentate în această lucrare nu pot fi reproduse sau utilizate fără acordul scris al conducătorilor și autorului și citarea corespunzătoare.

Mulțumiri

Doresc să încep prin a adresa respectuoase mulțumiri doamnei **Prof. dr.chim. Viorica Domnica Mușat**, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul și grija cu care m-a inițiat și ghidat pe drumul către obținerea titlului de doctor în științe, pentru competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor și pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei de doctorat.

De asemenea, doresc să mulțumesc doamnei **Prof.dr.ing Elvira Fortunato**, conducătorul în cotutelă de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL), Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation- Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication), care mi-a acordat oportunitatea deosebită de a lucra în cadrul unei echipe cu un înalt profesionalism, minunata echipă a CENIMAT (printre care Rodrigo Martins, Rita Branquinho, Alexandra Gonçalves, Joana V. Pinto, Daniela Salgueiro, Ana Pimentel), într-un mediu foarte competitiv și cu o infrastructură de cel mai înalt nivel.

Mulțumiri deosebite adresez referenților științifici oficiali, doamnei **Dr. chim. Oana Carp** (Institutul de Chimie Fizică „Ilie G. Murgulescu” al Academiei Romane, București), doamnei **Prof.dr.ing. Anca Duță Capră** (Universitatea „Transilvania” din Brașov, Facultatea Design de Produs și Mediu), domnului **Prof.dr.ing.fiz. Nicolae Țigău** (Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Științe și Mediu), și domnului **Prof.dr.ing. Cătălin Fetecău** (Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Inginerie) pentru onoarea de a accepta calitatea de președinte al comisiei de doctorat.

Mulțumiri deosebite adresez domnilor **Prof.dr.ing. Laurențiu Frangu**, **Prof.dr.ing.fiz. Nicolae Țigău** și **Șl.dr.ing. Alexandru Petrică**, membri ai comisiei de îndrumare, care pe parcursul stagiului doctoral, au contribuit la interpretarea rezultatelor și la formarea mea ca specialist în domeniu.

Se cuvine să aduc calde mulțumiri unor persoane care, de-a lungul timpului, într-un fel sau altul, și-au lăsat amprenta asupra mea.

Domnilor Profesori, **Prof.dr.ing. Mihaela Potecașu**, **Prof. Franciso Manuel Braz Fernandes**, **Mihai Crăciunescu**, care mi-au rămas un adevărat model academic de urmat. Profesorilor din școala universitară și din școlile preuniversitare de asemeni le mulțumesc!

Le mulțumesc acelor dintre participanții la conferințele internaționale care m-au făcut să reflect asupra muncii mele, editorilor lucrărilor științifice publicate, studenților Erasmus care m-au învățat diferite moduri de a privi lumea.

Staff-urilor Universităților „Dunărea de Jos” din Galați și Nova de Lisboa și ale centrelor de cercetare, pentru că mi-au facilitat prezența mea în colectivele celor două instituții.

Colegilor care au împărțit laboratorul cu mine: **Anca Danciu Istrate**, **Laura Dartu**, **Aurel Tăbăcaru**, **Bogdan Diaconu**, **Monica Mazilu**, **Mariana Ibănescu**, **Elena Vâlcu**, **Viorica Pleșcan**, **Liviu Gurău**, **Ana Filip**, din Portugalia **Ines Cunha**, **Paul Grey**, **Tiago Carvalho**, **Tomas Calmeiro** (încă sunt impresionat de întâlnirea cu legenda vie a Body-Surfului, **Mark Cunningham**), **Emanuel Carlos alături de Filipa Fernandes**, m-au adoptat ca “afilhado na Praxe” - nași academici, tradiție universitară portugheză.

Acelora dintre dumneavoastră, cei care citiți acest document cu scopul de a urmări, a îmbunătăți și a sprijini această lucrare.

Bunilor, părinților **Aurelian** (în special tatălui meu) și **Doina**, surioarei **Andreea**, jumătății mele **Elena** și familiei ei, care mă motivează, mă ocrotesc și pentru sacrificiul lor zilnic pentru a mă face „mare”.

Și, mai presus de toate, fără ajutorul Lui Dumnezeu nimic nu ar fi fost posibil. Tuturor, cu recunoștință, le mulțumesc!

“În domeniul observațiilor, șansa îi favorizează pe aceia cu mintea pregătită” – Luis Pasteur

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***CUPRINS**

Introducere. Tematică și obiective.....	5
Simboluri și abrevieri.....	11
Listă figuri	14
Listă tabele.....	23
 Cap.1. Stadiul actual privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate	 24
1.1. Filme subțiri pe bază de ZnO	24
1.1.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți.....	25
1.1.2. Metode de sinteză din soluție.....	26
1.1.3. Aplicații	34
1.2. Materiale de tip ZnAl-hidroxizi dublu lamelari (ZnAl-HDL).....	36
1.2.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți.....	37
1.2.2. Metode de sinteză din soluție.....	38
1.2.3. Aplicații	41
1.3. Materiale pe bază de CuI	44
1.3.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți.....	44
1.3.2. Metode de sinteză din soluție.....	45
1.3.3. Aplicații	51
 Cap.2. Metodologia cercetării.....	 53
2.1. Obținerea din soluție a materialelor nanostructurate.....	53
2.1.1. Sinteza de nanoparticule de ZnO.....	53
2.1.2. Depunerea de filme transparente de ZnO.....	54
2.1.3. Creșterea de nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL.....	55
2.1.4. Obținerea de filme transparente de CuI.....	56
2.2. Caracterizare morfologică și structurală	57
2.2.1. Caracterizare morfologică și măsurarea grosimii filmelor.....	57
2.2.2. Caracterizare structurală.....	58
2.3. Caracterizare termică.....	59
2.4. Caracterizare funcțională	59
2.4.1. Caracterizarea suprafeței. Măsurarea unghiului de contact.....	59
2.4.2. Măsurarea proprietăților optice.....	61
2.4.3. Măsurarea proprietăților electrice.....	62
2.4.4. Măsurarea proprietăților fotocatalitice.....	63
2.5. Dispozitive funcționale. Măsurarea caracteristicilor de tranzistor TFT...	64
 Cap.3. Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule.....	 65
3.1. Nanoparticule de ZnO obținute din soluție.....	65
3.1.1. Dimensiune de particulă și morfologie	65
3.1.2. Structură chimică și structură cristalină.....	70

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

3.2. Filme transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule.....	75
3.2.1. Morfologie și structură.....	75
3.2.2. Proprietăți optice.....	80
3.2.3. Proprietăți electrice.....	83
3.3. Concluzii parțiale.....	87
 Cap.4. Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL.....	 89
4.1. Morfologie și compoziție chimică.....	89
4.2. Structură cristalină și moleculară	95
4.2.1. Influența substratului	95
4.2.2. Influența concentrației soluției precursore	102
4.3. Stabilitate termică.....	106
4.4. Proprietăți optice.....	107
4.5. Proprietăți electrice.....	110
4.6. Proprietăți fotocatalitice.....	121
4.7. Concluzii parțiale.....	123
 Cap.5. Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI	 125
5.1. Umectabilitatea substraturilor.....	125
5.2. Grosimea filmelor.....	126
5.3. Comportarea termică a precursorului.....	127
5.4. Morfologia filmelor de CuI obținute din soluție	128
5.5. Morfologia filmelor de CuI obținute prin iodurare	133
5.6. Structura cristalină a filmelor de CuI.....	135
5.7. Proprietăți optice ale filmelor CuI	137
5.8. Proprietățile electrice ale filmelor CuI obținute din soluție.....	138
5.9. Dispozitive TFT cu canal film CuI obținut din soluție.....	159
5.10. Monocristale CuI obținute din soluție suprasaturată.....	162
5.11. Concluzii parțiale.....	164
 Cap.6. Concluzii finale, contribuții personale și direcții de cercetare viitoare.....	 166
6.1. Concluzii finale.....	166
6.2. Contribuții personale.....	170
6.3. Direcții de cercetare viitoare.....	171
Lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice.....	171
Bibliografie.....	172

Cuvinte cheie:

ZnO; CuI; ZnAl-HDL

Materiale Nanostructurate

Filme subțiri transparente

Nanotehnologii chimice din soluție

Electronică transparentă și flexibilă

Tranzistori pe bază de filme subțiri, Activitate fotocatalitică

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***Table of contents**

Introduction. Topics and Objectives.....	5
Symbols and Abreviations.....	11
Figures list.....	14
Tables list.....	23
 Chap.1. State of the art on some solution prepared nanostructured semiconductor materials.....	 24
1.1. ZnO thin films	24
1.1.1. Morphology, structure and properties.....	25
1.1.2. Synthesis from solution.....	26
1.1.3. Applications.....	34
1.2. ZnAl-Double Layered Hydroxides (ZnAl-HDL) films.....	36
1.2.1. Morphology, structure and properties.....	37
1.2.2. Synthesis from solution.....	38
1.2.3. Applications.....	41
1.3. CuI thin films.....	44
1.3.1. Morphology, structure and properties.....	44
1.3.2. Synthesis from solution.....	45
1.3.3. Applications.....	51
 Chap.2. Research methodology	 53
2.1. Solution preparation of nanostructured materials.....	53
2.1.1. Synthesis of ZnO nanoparticles	53
2.1.2. Deposition of transparent ZnO films.....	54
2.1.3. Growth of ZnAl-HDL based 2D nanostructured layers.....	55
2.1.4. Preparation of CuI transparent films.....	56
2.2. Morphological and structural characterization of obtained materials....	57
2.2.1. Morphology and film thickness.....	57
2.2.2. Structural characterization	58
2.3. Thermal characterization.....	59
2.4. Functional characterization of obtained nanomaterials.....	59
2.4.1. Surface characterization. Contact angle.....	59
2.4.2. Measurement of optical properties.....	61
2.4.3. Measurement of electrical properties	62
2.4.4. Measurement of photocatalytic properties	63
2.5. Functional devices. Measurement of TFT characteristics.....	64
 Chap.3. Contributions to the preparation of ZnO thin films from nanoparticles dispersion.....	 65
3.1. ZnO nanoparticles prepared from solution.....	65
3.1.1. Particle size and morphology.....	65
3.1.2. Chemical and crystalline structure	70
3.2. ZnO transparent films deposited from nanoparticles dispersions.....	75

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

3.2.1. Morphology and structure.....	75
3.2.2. Optical properties.....	80
3.2.3. Electrical properties.....	83
3.3. Partial conclusions.....	87
 Chap.4. Contributions to the preparation from solution and characterization of 2D-nanostructured ZnAl LDH films.....	
4.1. Morphology and chemical composition	89
4.2. Crystalline and molecular structure.....	95
4.2.1. Effect of substrate.....	95
4.2.2. Effect of solution concentration.....	102
4.3. Thermal stability.....	106
4.4. Optical properties.....	107
4.5. Electrical properties.....	110
4.6. Photocatalytic properties.....	121
4.7. Partial conclusions.....	123
 Chap.5. Contributions to the preparation from solution and characterization of CuI thin films.....	
5.1. Substrates wettability.....	125
5.2. Film thickness.....	126
5.3 Thermal behavior of the precursors	127
5.4. Morphology of CuI films obtained by spin coating.....	128
5.5. Morphology of CuI films obtained by iodination.....	133
5.6. Crystalline structure of CuI films.....	135
5.7. Optical properties of CuI films.....	137
5.8. Electrical properties of CuI films.....	138
5.9. TFT devices with CuI film channel obtained from solution.....	159
5.10. CuI single crystals obtained from supersaturated solution.....	162
5.11. Partial conclusions.....	164
 Chap.6. Final conclusions, personal contributions and future research directions.....	
6.1. Final conclusions.....	166
6.2. Personal contributions.....	170
6.3. Future research direction.....	171
List of papers published and presented at scientific events.....	171
Bibliography.....	172
 Key words:	
ZnO; CuI; ZnAl-HDL	
Nanostructured materials	
Transparent thin films	
Chemical nanotechnologies from solution	
Transparent and flexible electronics	
Thin film transistors	
Photocatalytic activity	

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***INTRODUCERE**

Materialele semiconductoare nanostructurate, utilizate pentru electronică au atras o deosebită atenție datorită proprietăților unice, legate de morfologie și proprietățile opto-electrice.

Cercetarea pentru prezenta teză de doctorat abordează trei tipuri de materiale semiconductoare nanostructurate: oxid de Zn (ZnO), hidroxizi dublu lamelari de Zn și Al (ZnAl-HDL) și iodură de Cu (CuI). Acestea au o chimie a defectelor foarte bogată, fiind unele dintre cele mai promițătoare materiale datorită raportului mare suprafață/volum și permit controlarea proprietăților fizice și chimice.

În cazul materialelor semiconductoare, comportarea funcțională este direct corelată cu structura și morfologia acestora. Pentru implementarea materialelor semiconductoare ca părți componente în realizarea dispozitivelor electronice și optoelectronice este esențială investigarea influenței metodei și a parametrilor de obținere asupra defectelor structurale conținute în material, care determină direct proprietățile optice și electrice ale acestuia.

Cercetările experimentale prezentate în această lucrare au fost inițiate și realizate în cadrul colaborării dintre *Centrul de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice)* de la Facultatea de Inginerie din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați și *centrele de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation - Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication)* și CEMOP (Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronic and Processes) de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL).

Teza de doctorat este realizată în cotutelă cu Departamentul de Știința Materialelor de la Facultatea de Științe și Tehnologie, Universitatea NOVA din Lisabona (DCM-FCT-UNL), Profesor Elvira Fortunato. O parte dintre analizele SEM-EDX și măsurătorile electrice pentru materialele de tip ZnAl-HDL au fost efectuate în cadrul Centrului de Cercetare Științifică Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare de la Universitatea Transilvania din Brașov (UTB) precum și în Laboratorul de Simulare, Modelare și Proiectare asistată de calculator din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT București.

Cercetările prezentate au fost posibile și datorită sprijinului financiar oferit de Ministerului Fondurilor Europene prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/159/1.5/S/132397, Programului Erasmus+ (mobilitate externă la Cenimat/FCT/UNL 2016) și Proiectul PN-II-PT-PCCA Contract Nr. 27/2014 - NANOZON.

Obiectivul general al studiilor întreprinse în această teză a fost obținerea la temperaturi scăzute, utilizând instalații și echipamente cât mai simple, accesibile și cu costuri scăzute, a unor materiale nanostructurate semiconductoare funcționale cu morfologii și proprietăți electrice și optice adecvate implementării în dispozitive pentru electronică transparentă și/sau flexibilă, senzori și alte aplicații cerute de piață. S-a urmărit, de asemenea, utilizarea unor metode de sinteză “verzi”.

Teza intitulată “*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute*” se adresează unor necesități ale pieței privind obținerea la temperaturi scăzute (sub 200°C) a unor materiale nanostructurate pentru aplicații în electronică și optoelectronică transparentă și flexibilă. Pentru obținerea acestor materiale au fost aplicate metode chimice din soluție atât pentru sinteza de nanoparticule (precipitare, sol-gel, hidrotermală asistată de

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

microunde) cât și pentru depunerea de filme subțiri și straturi (centrifugare, creștere din baie chimică-CBD, hidrotermală și hidrotermală asistată de microunde).

Obiectivele specifice au constat în:

- 1 – Optimizarea condițiilor de sinteză a nanoparticulelor de ZnO în vederea utilizării lor sub formă de dispersii și a condițiilor de depunere la temperaturi scăzute (sub 200°C) a filmelor subțiri semiconductoare de ZnO utilizând aceste dispersii;
- 3 – Optimizarea condițiilor de sinteză a filmelor de hidroxizi dublu lamelari de tip ZnAl-HDL;
- 2 – Optimizarea condițiilor de depunere a filmelor subțiri de CuI;
- 4 – Identificarea de aplicații pentru materialele sintetizate.

Teza de doctorat este structurată în șase capitole, astfel:

Capitolul 1., intitulat *“Stadiul actual privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate”*, prezintă aspecte generale și o sinteză a celor mai recente rezultate publicate în literatura de specialitate privind structura și proprietățile celor trei tipuri de materiale semiconductoare (ZnO, Zn-Al HDL și CuI) nanostructurate obținute din soluție precum și aplicațiile acestor nanostructuri ca părți componente ale unor dispozitive (opto) electronice și senzori (TFT, rezistori, celule solare, LED-uri, senzori de UV/ozon, fotocatalizatori, etc).

Capitolul 2., intitulat *“Metodologia cercetării”* prezintă informații experimentale privind obținerea materialelor nanostructurate studiate: nanoparticule și filme de ZnO, nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL și filme transparente pe bază de CuI. Sunt menționate metodele și parametrii experimentalii de caracterizare generală și funcțională ale materialelor nanostructurate obținute.

Capitolul 3., intitulat *“Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule”* prezintă rezultatele experimentale cu privire la obținerea filmelor subțiri din dispersii de nanoparticule ZnO precipitate din soluții alcoolice de acetat de zinc la presiune atmosferică sau în condiții hidrotermale și asistată de microunde. Au fost investigate distribuția după dimensiune a nanoparticulelor, microstructura, cristalinitatea și structura chimică a acestora. Nanoparticulele ZnO obținute au fost utilizate pentru obținerea de filme subțiri pe substraturi de sticlă și au fost caracterizate din punct de vedere al morfologiei, structurii, proprietăților electrice și optice. S-a urmărit optimizarea condițiilor de obținere a acestor filme la temperaturi sub 200 °C, pentru a putea fi aplicate în electronica flexibilă și transparentă.

Capitolul 4., intitulat *“Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL”* prezintă morfologia, structura chimică și proprietățile optice, electrice și fotocatalitice ale filmelor de ZnAl-HDL obținute prin creșteri din baie chimică pe substraturi de tip carton (“cardboard”) metalizat tratate superficial. S-a studiat influența substratului, concentrației soluțiilor de precursori, duratei și temperaturii de creștere asupra modurilor de nanostructurare (1D și 2D) și proprietățile filmelor obținute. Se prezintă un studiu detaliat al proprietăților electrice cu evidențierea unor posibile aplicații în care unele dintre filmele obținute pot fi folosite. **Aceste rezultate fac parte dintr-un studiu confidențial mai amplu cu un partener industrial.**

Capitolul 5., intitulat *“Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI”* prezintă rezultatele experimentale cu privire la obținerea filmelor subțiri semiconductoare pe bază de CuI, utilizând metoda depunerii directe centrifugale a filmului din soluție de iodură de cupru, precum și metoda iodurării filmelor subțiri de cupru metalic pe substrat de sticlă. Scopul cercetării experimentale a constat în studierea morfologiei, structurii, proprietăților optice și electrice ale filmelor subțiri de CuI în funcție de condițiile de sinteză adoptate și implementarea lor în structuri de tip TFT.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Capitolul 6., prezintă *“Concluzii generale și contribuții proprii”*. Lucrarea se încheie cu evidențierea principalelor concluzii și contribuții personale rezultate în urma studiilor realizate în cadrul acestei lucrări.

Lucrarea se încheie cu lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice, precum și o enumerare a referințelor bibliografice utilizate.

Noutatea și originalitatea tezei constă în:

- ❖ *Obținerea de nanoparticule de tip puncte cuantice (0D) de ZnO (2-7 nm) prin metoda coprecipitării în vederea preparării dispersiei alcoolice de nanoparticule ce au fost utilizate la depunerea de filme subțiri.*
- ❖ *Obținerea de filme subțiri compacte și fără fisuri, cu grosimi cuprinse între 120 și 880 nm la temperaturi scăzute (sub 200°C) din dispersii alcoolice de nanoparticule de ZnO. Filmele au prezentat un mecanism conducție electrică de tip ohmic, cea mai scăzută rezistivitate de $27 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a fost obținută (pentru filmul cu grosime de 880 nm), după tratament termic în atmosferă reducătoare.*
- ❖ *Prepararea de materiale de tip ZnAl-HDL nanostructurate 2D crescute direct pe substraturi de tip carton metalizat.*
- ❖ *Investigarea efectului parametrilor de sinteză (concentrația soluției, durata de creștere, temperatura și tipul substratului) asupra proprietăților optice și electrice (spectre optice, E_g , caracteristica I-U, mecanisme de conducție, rezistență) ale filmelor nanostructurate ZnAl-HDL. Nu au fost găsite date similare în literatura de specialitate pentru acest tip de filme.*
- ❖ *Evidențierea a două tipuri de comportament electric (din caracteristicile I-U) ale filmelor nanostructurate ZnAl-HDL obținute: comportament constant (curent practic nul) în jurul originii cu potențiale aplicații electrice pentru detecție (I) și comportament cu creșterea liniară a curentului în ambele domenii de polarizare (pozitivă și negativă) având aplicații potențiale în senzori și dispozitive electronice (II).*
- ❖ *Evidențierea, în cazul filmului ZnAl-HDL constituit din cele mai groase plăci interconectate (grosimea aproximativ 700 nm), a fenomenului numit "rezistență derivată negativă" cu o valoare de 0,28 Ω , ce deschide posibilități pentru utilizare în aplicații noi cum ar fi dispozitive de tip diode tunel (Gunn diode) și/sau tranzistor cu joncțiune.*
- ❖ *Evidențierea mecanismelor de conducție electrice (ohmic sau SCCL) în cazul probelor ZnAl-HDL studiate, în domeniul polarizării de la -5V la + 5V.*
- ❖ *Evidențierea de proprietăți fotocatalitice cu eficiență de 74% (la fotodegradarea albastrului de metilen) la filme nanostructurate ZnAl-HDL obținute în condiții hidrotermale.*
- ❖ *Obținerea de filme subțiri semiconductoare CuI și Investigarea efectului diferiților parametri de procesare și post-procesare (tratament termic) asupra caracteristicilor electrice ale filmelor subțiri semiconductoare CuI depuse din soluție.*
- ❖ *Evidențierea comportamentului electric (caracteristica I-U) în cazul filmelor depuse din soluție de CuI, efectul geometriei electrozilor și a distanței dintre electrozi asupra caracteristicii I-U.*
- ❖ *Proiectarea, construcția și caracterizarea funcțională a structurilor de tip TFT, având canal activ filme de CuI. Date similare nu au fost raportate până acum în literatură.*
- ❖ *Evidențierea în cazul structurilor de tip TFT cu canal film CuI cu 15 straturi depuse din soluție a unui comportament asemănător tranzistorilor FET cu canal tip -p, având aplicații potențiale în dispozitive transparente de comutare care folosesc curenți foarte mici (afișoare).*

INTRODUCTION

The nanostructured semiconductor materials used for electronics have attracted much attention due to unique properties, linked to their morphology and related opto-electrical properties.

The research for this thesis deals with three types of semiconductive materials in the form of nanostructured thin films: zinc oxide (ZnO), copper iodide (CuI) and Zn-Al double layered hydroxides (ZnAl-HDL). They have a rich chemistry of defects and are among the most promising materials with high surface/volume ratio which allows the control and tuning of physical and chemical properties.

In case of semiconductor materials, the functional behavior is directly related to the structure and morphology. Investigation on how the parameters of synthesis influence the structural defects in materials, which directly influence their optical and electrical properties, is essential for the implementation of semiconductor materials as components in electronic and optoelectronic devices.

The work presented in this thesis was initiated and carried out within the collaboration between the CNMF - Centre for Nanostructures and Multifunctional Materials/Laboratory of NanoChemistry/Faculty of Engineering from University "Dunărea de Jos" University of Galați (UDJG) and the Center of Materials Investigation/Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication (CENIMAT/I3N)/Faculty of Sciences and Technologies from University Nova of Lisbon (FCT-UNL).

The PhD thesis was conducted in co-tutorship with Professor Elvira Fortunato, director of CENIMAT/I3N. Some of the electrical measurements on ZnAl-HDL materials were performed at the Centre for Scientific Research on Renewable Energy and Recycling Systems from the University of Brașov (UTB) and at the National Institute for Research and Development in Microtechnology (IMT) Bucharest.

The presented studies benefited also of financial support of the Ministry of European Funds by Operational Programme of Human Resources Development 2007-2013, Contract no. HRD/159/1.5/S/132397, Erasmus+ Programme (mobility to Cenimat/FCT/UNL 2016) and Project PN-II-PT-PCCA Contract No. 27/2014 – NANOZON.

The main objective of the studies undertaken in this thesis was the obtaining at low temperatures, using the simplest, accessible and low-cost equipment and apparatus, of some semiconductive functional nanostructured materials with morphologies and electrical and optical properties suitable for implementation in transparent and/or flexible electronic devices, sensors and other applications required by the market. The use of "green" synthesis methods has also been pursued.

The thesis titled "*Solution based functional thin films and nanostructures processed at low temperatures*" addresses on market's needs to obtain at low-temperature (below 200°C) of some nanostructured materials for their use in applications in electronics and transparent and flexible optoelectronics. For this purpose, chemical methods from solution (co-precipitation, sol-gel, hydrothermal, microwave-assisted hydrothermal and chemical bath solution-CBD) were used.

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***The specific objectives:**

- 1 – Optimization of ZnO nanoparticles synthesis conditions for their use as dispersion solutions, and of the deposition conditions to obtain transparent ZnO semiconductive thin films at low temperatures (below 200°C);
- 2 – Optimization of synthesis conditions of ZnAl-double layered hydroxides (ZnAl-DLH) films;
- 3 – Optimization of synthesis conditions of CuI thin films;
- 4 – Identifying applications for synthesized materials.

The thesis is structured into six chapters, as follows:

Chapter 1., entitled “*State of the art on some solution prepared nanostructured semiconductor materials*” presents general aspects related to the structure and properties of the three types of investigated semiconductive materials (ZnO, CuI and ZnAl-HDL) and the state of the art on obtaining from solution these nanostructured semiconductor materials, as well as their use as component parts on devices with applications in electronics, sensing (TFT, resistors, solar cells, LEDs, sensors UV/ozone) and photocatalysts.

Chapter 2., entitled “*Research methodology*”, contains detailed information on experimental conditions used to obtain the nanostructured materials, such as ZnO nanoparticles and films, ZnAl-HDL based 2D nanostructures and CuI based transparent films. Furthermore, the specific methods and instruments used for the characterization of the obtained nanostructures are also described.

Chapter 3., entitled “*Contributions to the preparation of ZnO thin films from nanoparticles dispersions*”, presents the experimental results on the preparation of ZnO nanoparticles by precipitation and by microwave-assisted hydrothermal method and ZnO thin films obtained from their alcoholic dispersions. Size distribution of nanoparticles, microstructure, crystallinity and their chemical structure were characterized, considering their influence of the deposition conditions and the effect of post deposition heat treatment on the morphology, structure, electrical and optical properties of the resulted ZnO thin films.

Chapter 4., entitled “*Contributions to the preparation from solution and characterization of 2D-nanostructured ZnAl-LDH films*” discuss about morphology, chemical structure, optical, electrical and photocatalytic properties of ZnAl-LDH films obtained by chemical bath deposition (CBD) on metalized cardboard type superficially treated. Also present the effect of substrate, concentration of precursor solutions, duration and growth temperature on the nanostructuring type (1D or 2D) of the obtained films in correlation with their properties. A detailed study of electrical properties is presented, highlighting possible applications in which some of the films can be used. **These results are part of a larger confidential study with an industrial partner.**

Chapter 5., entitled “*Contributions to the preparation from solution and characterization of CuI thin films*” presents the experimental results of CuI based semiconductor thin films, using direct deposition of copper iodine solution onto substrate by spin-coating method or by iodination of a metallic Cu film on glass substrate. The purpose of experimental research was to investigate the morphology, structure, optical and electrical properties of thin films CuI depending on the adopted synthesis conditions and their implementation in TFT structure types.

Chapter 6., entitled “*General conclusions and personal contributions*” ends the thesis with final conclusions and personal contributions.

The thesis ends with a list of papers published and presented at scientific events, as well as the enumeration of the bibliographic references used.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Novelty and personal contribution of thesis consist on:

- ❖ *Obtaining quantum dots nanoparticles (0D) of ZnO (2-7 nm) by the co-precipitation method in order to prepare an alcoholic dispersion of nanoparticles that was used for deposition of thin films.*
- ❖ *Obtaining at low temperature (180°C) from alcoholic dispersion of ZnO nanoparticles (7.5-24 nm) of compact and crack-free transparent thin films (120-880 nm thick) with ohmic type electric conduction mechanism and lowest resistivity of $27 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (at 880 nm thick), after thermal treatment in reducing atmosphere. These results together with refractive index and the extinction coefficient values recommend the obtained films for the use in transparent electronics applications.*
- ❖ *Preparation of 2D nanostructured ZnAl-HDL based materials on metalized cardboard substrates superficially treated.*
- ❖ *Investigation the effect of various synthesis parameters (solution concentration, synthesis duration and temperature, substrate type) on the optical and electrical (I-U characteristics and conduction mechanism) properties of nanostructured ZnAl-HDL films. No similar information on electrical properties for this type of film has been identified in the literature.*
- ❖ *Highlighting two types of electrical behavior (I-U characteristics) of the obtained ZnAl-HDL nanostructured films: constant behavior (current practically null) around the origin with potential electric applications for detection (I) and aprox. linearly continuous current increasing in both positive and negative polarization domains with potential applications in sensors and electronic devices (II).*
- ❖ *Highlighting, in the case of ZnAl-HDL sample with the thickest interconnected platelets (about 700 nm thickness) morphology, the phenomenon called "negative derivative resistance" with a value of 0.28Ω , that open the possibilities for their use in new applications such as tunnel diode devices (Gunn diodes) and junction transistors.*
- ❖ *Highlighting electrical conduction mechanisms (ohmic or SLCC) inside the ZnAl-HDL samples, within -5V to +5V polarization domain.*
- ❖ *Highlighting photocatalytic properties with 74% (on photodegradation of methylene blue) of ZnAl-HDL nanostructured films obtained in hydrothermal conditions.*
- ❖ *Investigation the effect of various process parameters and post-processing (heat treatment) on the electrical characteristics of CuI semiconductive based thin films deposited from solution.*
- ❖ *Highlighting the electric behavior (I-U characteristics) in the case of films deposited from CuI solution, the effect of electrodes geometry and distance between electrodes on the I-U characteristic.*
- ❖ *Design, construction and functional characterization of TFT devices-like structures with CuI films as active channel. Similar data have not been reported in literature so far.*
- ❖ *Highlighting a similar behavior of TFT like structure with CuI film channel (obtained with 15 deposited layers from solution) with -p type FETs, having potential applications in transparent switching devices that use small currents (displays).*

Simboluri și abrevieri

❖ Simboluri

a	- parametru de rețea (m)
$ah\nu$	- coeficientul de absorbție
β	- lățimea unghiulară corespunzătoare semi-înălțimii liniei de difracție de raze X
c	- parametru de rețea (nm)
c'	- parametru de rețea (nm)
c	- viteza luminii în vid ($3 \cdot 10^8$ m/s)
D	- dimensiunea grăunților (nm)
$d_{(hkl)}$	- distanța interplanară (nm)
E_a	- energie de activare (J/mol)
e	- sarcina electronului ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
E_g	- lărgimea benzii interzise (eV)
h	- constanta lui Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s)
\hbar	- constanta lui Planck redusă ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34}$ J/s)
(hkl)	- indicii Miller
$h\nu$	- energia fotonilor
μ	- mobilitate a purtătorilor de sarcină
ρ	- rezistivitatea electrică
θ	- unghiul de difracție (tetha)
σ	- conductivitatea electrică
η	- randament
γ_{LV}	- tensiunea interfacială dintre lichid și atmosferă
γ_{SV}	- tensiunea interfacială dintre solid și atmosferă
γ_{SL}	- tensiunea interfacială dintre solid și lichid

❖ Abrevieri

Reactivi chimici

CTAB	- cetiltrimetilamoniu
DEG	- dietilen glicol
HMTA	- hexamethilenetetramină
KOH	- hidroxid de potasiu
LDO	- oxid dublu lamelar
M	- concentrație molară
MB	- albastru de metilen (Methylen Blue) $C_{16}H_{18}N_3SCl$
PEG	- polietilen glicol
PEI	- polietilenamină
PPA	- acid poliacrilic
PSS	- polistiren sulfonat

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

PVA	- polivinil alcool
PVDF	- fluorură de polivinilidenă
PVP	- polivinil pirolidonă
ZnAcc	- acetat de zinc (Zinc Acetate dihydrate) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Metode de obținere

CBD	- metoda de creștere din baie chimică
Contact printing	- metoda de imprimare prin microcontact
ink jet	- imprimare utilizând jet de cerneală
MW	- microunde (MicroWave)
PLD	- depunere prin metoda laser pulsată
PVD	- depunere fizică din fază de vapori
RF Magnetron	- depunere din faza de vapori prin pulverizare în radio frecvență
Sputtering	
Roll-transfer printing	- metoda imprimare cu transfer de rulou
Spin- coating	- metoda de depunere prin centrifugare
SPS	- metodă de sinterizare în plasmă cu scânteie
VLS	- metoda de depunere vapor- lichid- solid

Tipuri de materiale nanostructurate și dispozitive

0D	- punct cuantic
1D	- nanofire
2D	- nanofoi, nanoplachete, filme subțiri
3D	- nano flori
ZnAl- HDL	- hidroxid dublu lamelar de ZnAl
DSSC	- celule fotovoltaice sensibilizate cu coloranți
FET	- tranzistor cu efect de câmp
HDL	- hidroxid dublu lamelar
IC's	- circuite integrate
ITO	- oxid de staniu dopat cu indiu
LED	- diodă cu emisie de lumină
MIM	- dispozitiv cu structură de tip metal izolator metal
MIS	- dispozitiv cu structură de tip metal izolator semiconductor
MOSFET	- tranzistor cu efect de câmp tip metal- oxid- semiconductor
NPs	- nanoparticule
NRs	- nanoroduri
NWs	- nanofire
ODL	- oxid dublu lamelar
OLED	- diodă organică emițătoare de lumină
PEN	- polietilennaftalat
PET	- polietilen tereftalat
SAW	- senzor de unde acustice de suprafață
SC	- celulă solară
TCO	- oxizi transparenți conductori
TFT	- tranzistor pe bază de filme subțiri

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***Tehnici de investigare**

AFM	- microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy)
C-AFM	- microscopie de forță atomică cu maparea conductivității (Conductive - Atomic Force Microscopy)
DLS	- sistem dinamic de difuzie a luminii pentru analiza dimensiunilor nanoparticulelor
DSC	- calorimetrie cu scanare diferențială
EDX	- spectrometrie de raze X cu dispersie după energie
FTIR	- spectroscopie de infraroșu cu transformata Fourier
GLAD	- depunere în incidență razantă (Glancing Angle Deposition)
HRTEM	- microscop electronic de transmisie de înaltă rezoluție
SEM	- microscopie electronică de baleaj (Scanning Electronic Microscopy)
SEM-FIB	- tehnică de manipulare localizată ce utilizează o undă focalizată de ioni
STM	- microscop de scanare prin efect tunel
TEM	- microscopie electronică cu transmisie (Transmission Electron Microscopy)
TGA	- analiza termogravimetrică
XPS	- spectroscopie fotoelectronică de raze X
XRD	- difracție de raze X (X-Ray Diffraction)

Parametri electrici și optici

BC	- banda de conducție
BV	- banda de valență
C.L.S.S.	- curenți limitați de sarcină spațială
IR (light)	- domeniu spectral Infraroșu (InfraRed)
I-U	- curent tensiune
JCPDS	- comitetul reunit pentru standardizarea difracției pulberilor (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
k	- coeficient de extincție
NIR	- domeniu spectral infraroșu apropiat (Near- Infrared light)
n	- indice de refracție
m	- panta dreptei
pH	- potențialul Hidrogenului
ppm	- părți per milion
R	- reflectanță
rpm	- rotații pe minut
rms	- rugozitate, rădăcină medie pătrată (root mean square)
SLCC	- curenți limitați de sarcină spațială (space limited charge currents)
T	- transmitanță
t	- temperatură
UV	- domeniu spectral ultraviolet
U _{GS}	- tensiune măsurată între electrozi poarta și sursă canal
VIZ	- domeniu spectral vizibil (400- 800 nm)

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***Listă figuri**

- Fig. 1.1.** Structurile celulei elementare ale rețelei cristaline de ZnO tip wurtzită (a) și blendă (b)
- Fig. 1.2.** Structura benzilor electronice ale ZnO
- Fig. 1.3.** Nanoparticulele de ZnO sintetizate: imagine SEM (a), distribuția după dimensiuni (b) și difractograma de raze X (c)
- Fig. 1.4.** Imagini SEM ale particulelor de ZnO obținute prin precipitare cu morfologie de tip nanorod (a) și nanosfere (b) și ale filmelor obținute din dispersii coloidale de nanoroduri (c, e) și nanosfere (d, f) tratate termic la 400°C (c, d) și la 600°C (e, f)
- Fig. 1.5.** Efectul microundelor asupra comportării moleculelor solventului (apă) în mediul de reacție
- Fig. 1.6.** Imagini SEM ale nanoparticulelor de ZnO obținute din soluții cu diferite rapoarte de volum între apă și EG: 1:1 (a), 30:0 (b), 1:2 (c) și 1:5 (d)
- Fig. 1.7.** Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO sintetizate prin metoda solvothermală asistată de microunde în solvenți diferiți: apă (a), 2-etoxietanol (b) și etilen glicol (c)
- Fig. 1.8.** Profilul temperaturii din incinta vasului de reacție cu solvenții puri (a) și soluția de sinteză (b)
- Fig. 1.9.** Sistem de imprimare ink-jet obținut (home-made) prin modificări aduse unei imprimante Canon PXMA IP4850
- Fig. 1.10.** Defect denumit „*coffee ring*” cauzat de fenomenul denumit „fluxul Maragoni”
- Fig. 1.11.** Procesul de uscare a picăturii de cerneală pe suprafața substratului prin metoda ink-jet (printare): picătura de cerneală ce conține nanoparticulele de ZnO cu negru (a), deplasarea nanoparticulelor de ZnO (b) și agregarea lor datorită evaporării solventului (c), formarea de crăpături și segregatii datorate procesului de încălzire neuniformă (d)
- Fig. 1.12.** Imagini SEM ale filmului depus din dispersii de nanoparticule de ZnO de concentrație 3wt% (a) și 7wt% (b) prin metoda imprimării (ink jet)
- Fig. 1.13.** Caracteristicile de transfer ale tranzistorilor pe bază de nanoroduri de ZnO: caracteristicile de ieșire pentru probele tratate termic în aer (a) și în atmosferă de oxigen (b), caracteristicile de transfer în aer și în oxigen (c)
- Fig. 1.14.** Reprezentarea schematică a unui tranzistor pe bază de filme subțiri de ZnO cu diferite morfologii ale suprafeței filmului subțire
- Fig. 1.15.** Structură de tip sandwich metal/izolator/metal (MIM) (a), configurație a dispozitivului TFT construcție răsturnată cu poartă ZnO (b)
- Fig. 1.16.** Structura ideală a unui compus HDL cu diverși anioni (inclusiv carbonat) dispuși între lamele de tip brucit
- Fig. 1.17.** Imagini SEM (a) și foto (probă 2 x 2 cm) (a,c) și difractograma de raze X (b) ale probei ZnO cu structura HDL
- Fig. 1.18.** Spectrele FT-IR ale straturilor HDL șablon și Zn-Al-NO₃ calcinat la diferite temperaturi

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- Fig. 1.19.** Imagini SEM ale straturilor HDL șablon și Zn-Al-NO₃ calcinat la diferite temperaturi (a) 200°C (b); 400°C (c); 600°C (d); 800°C (e); 1000°C (f)
- Fig. 1.20.** Corelația dintre morfologia plachetelor de ZnAl-HDL (a) și Ag:ZnAl-HDL (b) și variația capacității specifice măsurată în baterii electrochimice între 0-500 de cicluri de funcționare
- Fig. 1.21.** Imagini de microscopie optică (a-b) și microscopie electronică SEM (c-d) ale unui microzistor micropatrat pe substrat de sticlă, conținând filme subțiri HDL cu grosime de 300 nm
- Fig. 1.22.** Difractograma de raze X (a) și curbele de voltametrie ciclică (b) ale hidrotalcitului de Zn-Al și Zn-Al-La cu diferite rapoarte molare Zn/Al/La: 3/1/0 (A), 3/0,9/0,1 (B), 3/0,8/0,2 (C) și 3/0,6/0,4 (D)
- Fig. 1.23.** Difractograma de raze X a filmelor Zn-Al HDL și Zn-Al ODL (a) voltamogramele ciclice pentru electrozii de Zn-Al HDL și ODL (b)
- Fig. 1.24.** Reprezentarea schematică a unei baterii de Ni-Zn
- Fig. 1.25.** Numărul de publicații referitoare filmelor Cul de-a lungul anilor
- Fig. 1.26.** Diagrama de faze (a) și structurile cristaline ale Cul: γ -Cul (b), β -Cul (c) și α -Cul (d)
- Fig. 1.27.** Structura cristalină tip blendă a Cul și principalii orbitali ce contribuie la crearea benzilor electronice
- Fig. 1.28.** Structura calculată a benzilor γ -Cul
- Fig. 1.29.** Cristale de Cul preparate prin metoda fluxului (a), metoda pe bază de gel (b), metoda de decomplexare a gelului (c), cristal de Cul crescut prin metoda hidrotermală tăiat și polișat (d)
- Fig. 1.30.** Strategia de creștere și proprietățile fizice ale cristalului Cul de tip-p: metoda clasică și metodă hidrotermală propusă de D. Chen
- Fig. 1.31.** Imagini foto ale unui film subțire de Cu depus prin metoda sputtering pe o suprafață din sticlă la 120°C (a), film subțire de Cul rezultat prin iodizarea filmului de Cu depus pe sticlă (b), film subțire de Cu depus prin evaporare termică pe sticlă (c) și film subțire de Cul rezultat prin iodizarea filmului de Cu (pe sticlă) (d)
- Fig. 1.32.** Imagini SEM ale filmelor Cul preparate pe substrat de sticlă (a, c, e) și pe substrat de α -Al₂O₃ acoperit cu ZnO (b, d, f). Filme Cul obținute prin iodizarea cu vapori de iod a unor filme subțiri de cupru depuse prin pulverizare termică în vid (a, b) și evaporare termică în vid (c, d). Filme subțiri de Cul obținut prin evaporare termică în vid (e, f)
- Fig. 1.33.** Imagini optice comparative ale unui substrat din sticlă (1 x 1 cm² Corning 1737) (a) și filmului subțire de Cul (grosime 145 nm) evaporat termic pe substratul de sticlă (b)
- Fig. 1.34.** Difractograme de raze X a filmelor subțiri de Cul obținute prin iodizarea cu vapori de iod a unor filme subțiri de cupru depuse prin pulverizare termică în vid (A) și evaporare termică în vid (B). Film subțire de Cul obținut prin evaporare termică în vid (C). Toate acestea au fost depuse pe substrat de α -Al₂O₃ acoperit prin depunere laser pulsant cu strat de ZnO.
- Fig. 1.35.** Imagini SEM ale unor nanostructuri de Cul: nanobaghetă obținute prin procesul GLAD (a), nanocristale obținute prin depunere fotoelectrochimică (b), nanocristale

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

precipitate din soluții etanolice (c), nanofoi preparate din soluție cu PEG (d), CuI precipitat din soluții mixte de Triton X-100 și soluție de acetonitril (e) și microsfele de CuI pe substrat de Siliciu (f)

Fig. 1.36. Caracteristicile unor filme subțiri de CuI: grosimea filmelor (a) și rezistivitatea filmelor la întuneric și sub iluminare (b)

Fig. 1.37. Spectre de transmisie (a) și de absorbție (b) optică ale filmelor subțiri de CuI, depuse din soluții CuI de diferite concentrații molare

Fig. 1.38. Difractograma de raze X a filmului subțire de CuI tratat termic în atmosferă de Ar la temperatura de 340°C

Fig. 1.39. Imagini FE-SEM a filmelor de CuI cu 10 straturi (a), 20 de straturi (b) și 30 de straturi (c)

Fig. 1.40. Imagini SEM ale filmelor γ -CuI fabricate prin metoda iodizării în stare solidă a filmelor de Cu_3N (a) și Cu (b), precum și prin metoda iodizării în vapori a filmelor de Cu_3N (c) și Cu (d). Etapele metodei de iodizare în stare solidă (e). Imagine fotografică a filmelor transparente de γ -CuI obținute (f)

**

Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a etapelor de obținere din soluție a filmelor subțiri

Fig. 2.2. Modul de poziționare a substratelor în baia de creștere

Fig. 2.3. Probe ZnAl-HDL crescute prin metoda CBD

Fig. 2.4. Echipament de microscopie electronică cu scanare multifuncțional *CrossBeam Workstation SEM-FIB (Zeiss Auriga Oxford)* (CENIMAT)

Fig. 2.5. Echipament de microscopie de forță atomică *AFM Asylum MFP-3D* pentru investigarea topografică a suprafeței și a rugozității filmelor subțiri obținute (CENIMAT)

Fig. 2.6. Instalație de măsurare a unghiului de contact, detaliu (a) și vedere generală (b) (CENIMAT)

Fig. 2.7. Unghiul de contact (θ_c) la stabilirea echilibrului dintre tensiuni

Fig. 2.8. Reprezentare schematică a geometriei și dimensiunilor contactelor electrice în cazul probelor studiate

Fig. 2.9. Instalația de depunere prin evaporare în vid (a) și geometria electrozilor depuși (b) (CENIMAT)

Fig. 2.10. Echipament de caracterizare electrică, în întuneric, a filmelor subțiri *Agilent 4155C & Cascade Microtech M150* (a) și detaliu contacte cu manipulatori micromecanici (b) (CENIMAT)

Fig. 3.1. Histograma nanoparticulelor ZnO obținute prin metoda coprecipitării, din măsurători DLS: după separare și spălare (a) și după redispersare în etanol (b)

Fig. 3.2. Imagine SEM a nanoparticulelor de ZnO preparate prin metoda coprecipitării

Fig. 3.3. Profilul temperaturii, presiunii și puterii în vasul de reacție pe durata sintezelor hidrotermale asistate de microunde

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 3.4. Distribuția dimensiunilor nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Fig. 3.5. Imagini SEM ale nanoparticulelor de ZnO obținute în diferite condiții prin metoda hidrotermală asistată de microunde: *tm1* (a), *tm5* (b), *tm6* (c), *tm7* (d), *tm8* (e) respectiv *tm9* (f)

Fig. 3.6. Distribuția dimensiunilor nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde și prin reflux, măsurători din micrografiile SEM

Fig. 3.7. Difractograma de raze X a nanoparticulelor de ZnO

Fig. 3.8. Curba termogravimetrică și curba DSC pentru nanoparticulele de ZnO

Fig. 3.9. Difractograma de raze X pentru nanoparticulele de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde, la temperaturi de 60°C (a), 100°C (b) și 200°C (c)

Fig. 3.10. Spectrele FTIR ale nanoparticulelor de ZnO sintetizate la temperaturi de 60°C (a), 100°C (b) și 200°C (c)

Fig. 3.11. Imagini SEM ale filmelor de ZnO, obținute prin metoda centrifugării, pentru proba *F1* (a), *F2* (b), *F7* (c) și *F8* (d)

Fig. 3.12. Imagini SEM-FIB în secțiune ale filmelor subțiri de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule

Fig. 3.13. Imagini AFM ale filmelor transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule

Fig. 3.14. Difractograma XRD a filmelor subțiri de ZnO cu un strat (a) și cu trei straturi (b)

Fig. 3.15. Spectrele FTIR ale filmelor de ZnO cu un strat (a) și trei straturi (b)

Fig. 3.16. Spectrele de transmitanță și reflectanță ale probelor cu un strat (a) și cu trei straturi (b)

Fig. 3.17. Variația coeficientului de absorbție (α) în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) pentru probele cu un strat (a) și cu trei straturi (b)

Fig. 3.18. Variația indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) pentru probele cu un strat (a) și cu trei straturi (b)

Fig. 3.19. Imagini C-AFM ale filmelor de ZnO cu trei straturi. În stânga: reprezentare 2D a valorilor conductivității filmelor subțiri (a, b, c, d). În dreapta: reprezentare 3D a suprafeței filmelor (e, f, g, h)

Fig. 3.20. Variația grosimii (a), rugozității (b) și valorii maxime a conductivității (c) filmelor cu temperatura de tratament termic

Fig. 3.21. Caracteristicile I-U ale filmelor de ZnO, *F5* (a) și *F7* (b)

Fig. 3.22. Caracteristicile I-U ale filmului de ZnO notat *F5* în scară logaritmică cu grosime de 880 nm, după tratament termic în mediu reducător, în polarizare inversă (a) și în polarizare directă (b)

Fig. 4.1. Imagini SEM ale filmelor crescute pe substraturile S1, S3 și S5 din soluții de concentrație [0,04M]:[0,04M] timp de 60 min (S1-11, S3-11, S5-11) și 120 minute (S1-12, S3-12, S5-12)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- Fig. 4.2.** Imagine SEM (a) și EDX ilustrând distribuția prezenței elementelor Zn (b) și Al (c) în stratul ZnAl-HDL al probei S5-11
- Fig. 4.3.** Imagini SEM ale filmelor crescute din soluție [0,025M]:[0,0125M] cu pH ajustat timp de 225 minute de concentrație, fără înprospătarea soluției (imagine stânga) și cu înprospătarea soluției (imagine dreapta)
- Fig. 4.4.** Imagini SEM ale filmelor crescute 120 de minute din soluții cu diferite rapoarte molare ale precursorilor: [0,04M]:[0,04M] (S1-12, S1-22), [0,025M]:[0,025M] (S1-32, S1-42) și [0,025M]:[0,0125M] (S1-52, S1-62), fără ajustarea pH-ului (coloana din stânga) și cu ajustarea pH-ului (coloana din dreapta)
- Fig. 4.5.** Micrografii SEM ale nanostructurilor obținute prin metoda hidrotermală, timp de 17 ore, cu raport molar Zn:HMTA de [0,04M]:[0,04M] în soluția precursoră: fără ajustare de pH (H1-14) (a) și cu ajustare de pH (H1-44) (b)
- Fig. 4.6.** Imagine SEM cu indicarea grosimii plachetelor 2D măsurată cu aplicația "ImageJ" (proba S1-63R)
- Fig. 4.7.** Variația în funcție de regimul de sinteză (cu sau fără înprospătare a soluției de sinteză) a numărului de plachete (a) și a grosimii maxime (b), medii (c) și minime (d), pe substraturi de tip S1 (probele S1-23 și S1-23R) și S5 (probele S5-23 și S5-23R). Măsurătorile au fost efectuate pe o suprafață de 10 x 10 μm
- Fig. 4.8.** Difractogramele XRD ale probelor crescute la 90°C pe diferite substraturi, utilizând soluții precursoră cu raport molar [0,04M]:[0,04M], la durate de creștere de 60 min (a), 120 min (b)
- Fig. 4.9.** Spectrele FT-IR ale probelor crescute la 90°C pe diferite substraturi, utilizând soluții cu raport molar [0,04M]:[0,04M], la diferite durate de creștere: 60 min (a), 120 min (b)
- Fig. 4.10.** Difractogramele XRD ale probelor crescute la 90°C pe substraturi S1, S3 și S5 din soluții precursoră cu raport molar [0,025M]:[0,025M], la diferite durate de creștere: 60 min (a) și 120 min (b)
- Fig. 4.11.** Spectrele FT-IR ale probelor crescute la 90°C pe diferite substraturi, utilizând soluții precursoră cu raport molar [0,025M]:[0,025M], la durate de creștere de 60 min (a) și 120 min (b)
- Fig. 4.12.** Difractograma de raze X pentru probele HDL crescute pe substraturi de tip S5 tratate termic la 220°C și 400°C pentru durate de 60 minute (a) și 120 minute (b)
- Fig. 4.13.** Spectrele FT-IR pentru probele crescute pe substraturi de tip S5 tratate termic la 220°C și 400°C pentru durate de 60 minute (a) și 120 minute (b)
- Fig. 4.14.** Difractogramele XRD ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursoră cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu ajustare de pH, crescute timp de 120 min
- Fig. 4.15.** Spectrele FT-IR ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu ajustare de pH, crescute timp de 120 min
- Fig. 4.16.** Difractograma XRD pentru probele sintetizate pe o durată de 120 min pe substraturi de tip S1 utilizând concentrații diferite a soluției de precursori

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- Fig. 4.17.** Spectrele FT-IR ale probelor sintetizate timp de 120 min pe substraturi de tip S1 la diferite concentrații ale soluției de precursori
- Fig. 4.18.** Difractograma de raze X pentru probele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1 la diferite concentrații, timp de 2 ore (a) și 17 ore (b)
- Fig. 4.19.** Spectrele FT-IR pentru probele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1 la concentrații diferite, timp de 2 ore (a) și 17 ore (b)
- Fig. 4.20.** Curbele de analiză termogravimetrică (TG) și calorimetrie diferențială (DSC) ale filmului ZnAl-HDL (S1-12)
- Fig. 4.21.** Spectrele de reflectanță difuză ale probelor obținute din soluție cu raport molar [0,04M]:[0,04M] timp de 120 minute, pe substraturi de tip S1, S3 și S5 (S1-12, S3-12, S5-12) (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)
- Fig. 4.22.** Spectrele de reflectanță difuză ale probelor crescute timp de 120 minute din baia chimică pe substraturi de tip S1-S5 utilizând soluție cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu pH ajustat (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)
- Fig. 4.23.** Spectre de reflectanță difuză ale probelor crescute pe substrat de tip S1, sintetizate în regim hidrotermal din soluții cu raport molar [0,04M]:[0,04M] (H1-12, H1-14) și [0,025M]:[0,025M] cu pH ajustat (H1-42, H1-44) (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)
- Fig. 4.24.** Caracteristicile I-U ale probelor de ZnAl-HDL înregistrate pentru 1-3 cicluri în domeniul de tensiuni aplicate cuprins între -5 și +5 V, ale probelor S1-52 (a), S1-12 (b), S3-12 (c), S2-63 (d), S2-63R (e) și S3-63 (f)
- Fig. 4.25.** Caracteristica I-U a probei S1-42 (a), imagine SEM aferentă (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.26.** Caracteristica I-U a probei S1-12 (a), imagine SEM aferentă probei S1-12 (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.27.** Caracteristica I-U a probei S3-12 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.28.** Caracteristica I-U a probei S2-163 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.29.** Caracteristica I-U a probei S2-13R (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.30.** Caracteristica I-U a probei S3-63R (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.31.** Caracteristicile I-U ale probelor de ZnAl-HDL înregistrate după 1, 2, 3 cicluri efectuate în domeniul potențial cuprins între -5 și +5 V
- Fig. 4.32.** Caracteristica I-U a probei H1-24 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.33.** Caracteristica I-U a probei H1-12 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- Fig. 4.34.** Caracteristica I-U a probei S1-63 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.35.** Caracteristica I-U a probei S5-63 (a), imagine SEM aferentă probei (b), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)
- Fig. 4.36.** Reprezentare grafică pe intervale de tensiune cuprinse între -5 și +5 V în care valorile rezistențelor rămân constante
- Fig. 4.37.** Evoluția intensității benzii de absorbție de la 665 nm a soluției MB inițială (a) și a soluțiilor expuse degradării fotocatalitice în prezența filmelor de ZnAl-HDL: S1-31 (b) și H1-44 (c), funcție de durata de expunere la UV
- Fig. 4.38.** Aspectul degradării (decolorării) soluției de MB în prezența probelor H1-44, la diferite perioade de expunere UV (între 0-240 minute)
- Fig. 4.39.** Evoluția în timp a concentrației normalizate de MB în timpul iradierii UV a probelor timp de 240 min

- Fig. 5.1.** Valorile măsurate ale unghiului de contact dintre diferite substraturi și picătura de soluție CuI (0,006M)
- Fig. 5.2.** Măsurarea grosimii filmelor subțiri de CuI obținute prin depunere spin-coating cu 20 de straturi (D20) (a) și prin iodurare (b), pe substrat de sticlă
- Fig. 5.3.** Curbele de analiză termogravimetrică și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) ale reactivului CuI solid (a) și ale soluției de CuI 0,006M (b)
- Fig. 5.4.** Imagini ale substratului Si/SiO₂ înainte de depunere (a) și după depunerea filmelor de CuI cu 2 straturi (b), 10 straturi (c) și 15 straturi (d)
- Fig. 5.5.** Micrografii optice în zona centrală (imagine stânga) și în zona periferică (imagine dreapta) ale filmelor de CuI depuse prin centrifugare pe substrat Si/SiO₂, cu număr diferit de straturi: 1 strat (D1), 4 straturi (D4), 10 straturi (D10), 14 straturi (D14) și 15 straturi (D15)
- Fig. 5.6.** Imagini SEM ale filmului de CuI cu 3 straturi (D3) depus pe substrat Si/SiO₂, după tratament termic la 80°C timp de: 5 min (a), 10 min (b), 30 min (c) și 60 min (d)
- Fig. 5.7.** Micrografii SEM ale filmului de CuI cu 10 straturi depuse pe substrat Si/SiO₂ și tratament termic la 80°C timp de 10 min
- Fig. 5.8.** Imagine SEM (a) și mapare EDX a elementelor Cu (b) și Iod (c) pentru filmul CuI cu zece straturi (D10) tratat termic la 80°C timp de 10 min
- Fig. 5.9.** Micrografii optice ale microcristalelor de CuI depuse pe substraturi de Si/SiO₂ de diferite dimensiuni
- Fig. 5.10.** Imagini SEM la diferite mărimi ale unei formațiuni paralelipipedice dintr-un film de CuI obținut prin metoda centrifugării prin depuneri succesive pe substrat de Si/SiO₂
- Fig. 5.11.** Micrografii optice ale straturilor de CuI depuse pe substraturi de Si/SiO₂ obținute din soluție de CuI dizolvat în acetonitril cu adaos de picături de apă distilată: microsferă incompletă neregulată pentru film cu un strat (a) și microsferă completă regulată în film cu cinci straturi (b)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.12. Imagine SEM (stânga) și imagini EDX ilustrând distribuția atomilor de cupru și iod aferente formațiunilor sferioide de CuI

Fig. 5.13. Micrografie optică a unui film subțire de CuI obținut prin metoda iodurării

Fig. 5.14. Imagine SEM a filmului de CuI obținut la temperatura de 120°C prin metoda iodurării (a) și detaliu (b)

Fig. 5.15. Imagine SEM (a) și EDX a distribuției atomilor de Cu (b) și de I (c) pentru filmul CuI obținut prin iodurarea unui film subțire de Cu la 120°C timp de 15min

Fig. 5.16. Analiza EDX a nanostructurilor de CuI obținute prin iodurare în vapori de iod la 120°C

Fig. 5.17. Imagine fotografică a filmelor de CuI obținut prin iodurare

Fig. 5.18. Difractograma de raze X a filmului de Cu depus pe sticlă

Fig. 5.19. Difractograma de raze X a filmului de CuI depus din soluție (proba D3) (a) și a filmului obținut prin iodurare (proba I1) (b)

Fig. 5.20. Difractograma de raze X a filmului CuI obținut pe substrat de Si/SiO₂ (proba D20)

Fig. 5.21. Proprietăți de transmisie și reflectanță optică pentru filmele subțiri de CuI obținute prin centrifugare: D2, D3 și prin iodurare I1

Fig. 5.22. Variația coeficientului de absorbție (α) funcție de energia fotonilor $h\nu$ pentru probele obținute prin metoda iodurării și a centrifugării

Fig. 5.23. Fitarea curbei $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) cu evidențierea valorii benzii interzise pentru filmele CuI obținute prin metoda iodurării și a centrifugării

Fig. 5.24. Reprezentarea schematică (a) și imagine fotografică (b) ale dispozitivelor de tip tranzistor cu canal de CuI

Fig. 5.25. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.26. Caracteristica I-U a filmului D2 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.27. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T2 (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.28. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.29. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.30. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.31. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.32. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Fig. 5.33. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T2b (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- Fig. 5.34.** Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.35.** Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.36.** Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.37.** Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.38.** Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.39.** Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T2b (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.40.** Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.41.** Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.42.** Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.43.** Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.44.** Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.45.** Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T2 (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.46.** Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.47.** Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.48.** Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)
- Fig. 5.49.** Reprezentare grafică pe intervale de tensiune a valorilor rezistivității calculate din caracteristicile I-U pentru filmele subțiri de Cul cu 2 straturi (D2), 5 straturi (D5), 10 straturi (D10) și 15 straturi (D15)
- Fig. 5.50.** Imagine de microscopie optică a dispozitivului TFT cu electrozi T5 și canal film Cul utilizat pentru determinarea caracteristicilor de tranzistor
- Fig. 5.51.** Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistenței funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D2-T5
- Fig. 5.52.** Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistenței funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D3-T5

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.53. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistenței funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D10-T5

Fig. 5.54. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistenței funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D15-T5

Fig. 5.55. Micrografii optice la diferite mărimi ale cristalelor de Cul obținute din soluție suprasaturată de Cul

Fig. 5.56. Reprezentare 3D a variației rugozității medii pătratice (rmp) (image stânga) și curentului (image dreapta) măsurate cu tehnica microscopiei de conductivitate (C-AFM), pentru diferite monocristale de Cul obținute prin metoda precipitării: monocristal 1(a), monocristal 2(b), monocristal3 (c)

Fig. 5.57. Proprietățile electrice ale monocristalelor de Cul

Listă tabele

*

Tabelul 1.1. Valori ale pH-ului soluției utilizate pentru precipitarea unor hidroxizi de M^{2+} și M^{3+}

Tabelul 1.2. Caracteristici structurale și electrice ale unui mono-cristal de Cul comparativ cu ale altor materiale semiconductoare tip-*p*

**

Tabelul 2.1. Dimensiuni geometrice pentru electrozii depuși prin evaporare (grosime de 80 nm)

Tabelul 3.1. Parametrii de lucru utilizați pentru sinteza probelor obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Tabelul 3.2. Parametrii rețelei cristaline ale nanoparticulelor de ZnO

Tabelul 3.3. Parametrii de sinteză și caracteristicile filmelor de ZnO

Tabelul 3.4. Parametrii rețelei cristaline ale filmelor de ZnO

Tabelul 4.1. Simbolizarea filmelor de tip ZnAl-HDL obținute prin CBD

Tabelul 4.2. Concentrația elementară din SEM-EDX

Tabelul 4.3. Parametrii rețelei cristaline pentru probele HDL crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursorare cu raport molar $[0,04M]:[0,04M]$, la diferite durate de creștere

Tabelul 4.4. Parametrii rețelei cristaline pentru probele HDL sintetizate timp de 120 min cu diferite rapoarte molare

Tabelul 4.5. Simbolizarea filmelor de tip ZnAl-HDL preparate în condiții hidrotermale

Tabelul 5.1. Analiza EDX a nanostructurilor de Cul expus la vapori de iod

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL PRIVIND OBȚINEREA DIN SOLUȚIE ȘI APLICAȚIILE UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE NANOSTRUCTURATE

În acest capitol sunt prezentate aspecte generale și informații actualizate din literatura de specialitate privind obținerea din soluție, caracteristicile morfologice, structurale, optice și electrice, precum și aplicațiile existente și potențiale a trei grupe de materiale semiconductoare nanostructurate studiate în această lucrare: filme subțiri de ZnO, hidroxizi dublu lamelari de tip ZnAl-HDL și filme de CuI.

Aceste materiale fac parte din categoria semiconductorilor cu bandă interzisă directă largă ($E_g \geq 2,5$ eV la temperaturi în jur de 300 K), reprezentând în prezent materiale cheie pentru o gamă diversă de aplicații avansate.

Se prezintă informații privind utilizarea acestor nanostructuri ca părți componente ale unor dispozitive cu aplicații în electronica transparentă (TFT, rezistori), fotoelectronică (LED-uri), energii regenerabile (celule fotovoltaice), senzori (senzori de UV) sau fotocataliză.

1.1. Filme subțiri pe bază de ZnO

Oxidul de zinc (ZnO) reprezintă unul dintre materialele neferoase cele mai abundente în natură, și cu aplicații foarte diverse în multe domenii de aplicare, așa cum reiese din numărul mare de publicații apărute în ultimii ani [1.1-1.11].

ZnO este un material semiconductor de tip- n , care a fost studiat îndeaproape datorită proprietăților sale unice precum bandă interzisă largă (3,37 eV) cu tranziție directă și valoare mare a energiei excitonilor (60 meV) la temperatura camerei [1.1]. Aceste proprietăți permit ZnO să se comporte ca un semiconductor eficient în construcția multor tipuri de dispozitive funcționale, precum tranzistori transparenți pe bază de filme subțiri (TFT) [1.2;1.3], diode emițătoare de lumină (LED-uri) [1.4], senzori UV/ ozon [1.5-1.7], biosenzori [1.8;1.9], dispozitive piezoelectrice [1.10;1.11] sau dispozitive ultrasonice, dispozitive SAW și senzori, filtre, etc. [1.2;1.3].

ZnO a fost și este utilizat și în multe alte aplicații practice, în afară de cele din industriile electronică și electrotehnică, precum aditivi alimentari, pigmenți pentru acoperiri și vopseluri, filtre de țigări, materiale antimicrobiene, senzori de gaze și UV, etc. [1.4; 1.5; 1.6; 1.7].

În ultimii ani, a crescut continuu interesul pentru fabricarea de filme subțiri pe bază de ZnO care au permis apariția și dezvoltarea de noi aplicații precum tranzistorii pe bază de filme subțiri din materiale semiconductoare oxidice obținute din soluție la temperaturi scăzute pe diferite tipuri de substraturi, inclusiv transparente și flexibile, pentru introducerea pe piață a noilor generații de dispozitive electronice și gadgeturi cu costuri de fabricație cât mai scăzute [1.8].

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

1.1.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți

ZnO cristalizează în două forme structurale: hexagonală (tip wurtzit) și cubică (tip blendă). În condiții atmosferice normale, structura hexagonală de tip wurtzit (Fig. 1.1a) este stabilă, în timp ce structura de tip blendă (Fig.1.1b) poate fi stabilizată doar prin creșterea ZnO pe substraturi cu structură cubică [1.9].

Pentru structura hexagonală de tip wurtzit, ionii de Zn^{2+} sunt coordonați tetraedric, fiecare ion Zn^{2+} fiind înconjurat de patru ioni de O^{2-} (Fig.1.1a). Pentru structura cubică (Fig.1.1b), coordonarea este de tip octaedric, fiecare ion de Zn^{2+} fiind înconjurat de șase ioni de O^{2-} . ZnO stoichiometric are o rezistivitate mare, prezența ionilor de zinc în exces influențând structura acestuia, și implicit conductivitatea electrică și piezoelectricitatea [1.9].

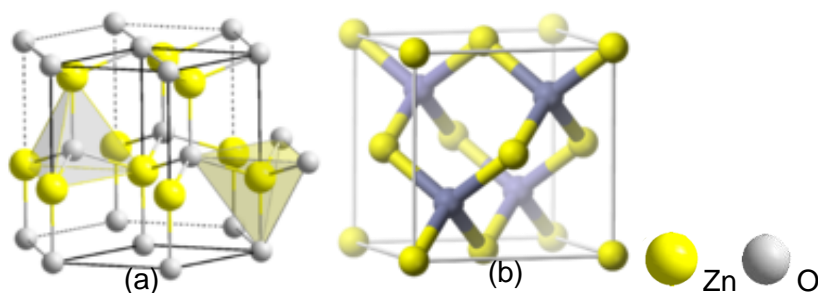


Fig. 1.1. Structurile celulei elementare ale rețelei cristaline de ZnO tip wurtzit (a) și blendă (b) [1.9]

De cele mai multe ori, ZnO intrinsec (nedopat) prezintă o structură de wurzit în care constantele rețelei au valorile 3,24 Å (a) și 5,19 Å (c), iar energia benzii interzise variază între 3,2-3,4 eV cu posibilitate de modificare prin dopare [1.10].

O caracteristică importantă a structurii cristaline a ZnO este prezența suprafețelor polare. În cazul structurii de tip wurtzit, suprafața polară este perpendiculară pe axa-c. Fețele cristalului se comportă diferit în ceea ce privește energiile lor de suprafață, vitezele de creștere și caracteristicile de corodare și abraziune. Această structură explică și manifestarea proprietăților piezoelectrice ale ZnO, constând în apariția unei tensiuni electrice la aplicarea unei forțe de compresie mecanică în direcția axei-c [1.9].

În cazul creșterii filmelor de ZnO s-a observat o tendință puternică de creștere după direcția axei-c, perpendicular pe suprafața substratului, chiar și în cazul substraturilor amorfă [1.11]. Gradul de orientare este influențat de parametrii experimentali de creștere: temperatura substratului, compoziția și presiunea gazului din incinta de lucru, tipul substratului și starea suprafeței, etc. Aceștia au o influență decisivă asupra structurii filmului, care la rândul ei determină proprietățile optice, semiconductoare sau dielectrice ale acestuia [1.11].

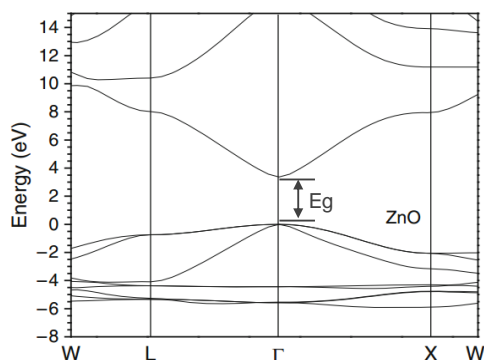


Fig. 1.2. Structura benzilor electronice ale ZnO [1.12]

ZnO este un material semiconductor cu absorbție intrinsecă la tranziții electronice directe ($E_g=3,35$ eV) între benzile de valență și de conducție (Fig. 1.2). Trecerea electronilor din banda de valență în banda de

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

conducție are loc sub acțiunea fotonilor cu energie egală sau mai mare decât lărgimea benzii de energie interzisă [1.12].

Proprietățile electrice ale ZnO variază odată cu variația concentrației și mobilității purtătorilor de sarcină (electroni și/sau goluri de electroni), care se modifică în funcție de compoziția și structura materialului. În general, pentru ZnO concentrația și mobilitatea Hall (μ) a purtătorilor de sarcină variază în jurul valorii de 10^{16} cm^{-3} și respectiv $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (la 300 K). Aceste valori, împreună cu valoarea energiei de recombinare a excitonilor (60 mV) și raza mică a excitațiilor Bohr (1,8 nm, 300 K), fac ca ZnO să fie atractiv pentru aplicații în dispozitive optoelectronice [1.11].

Materialele pe bază de ZnO prezintă o problemă de dopare asimetrică. ZnO intrinsec este un semiconductor de tip-*n*, doparea de tip-*p* fiind dificilă și conducând la apariția unui mecanism de autocompensare din cauza defectelor native donoare, a solubilității scăzute a dopanților acceptori în rețeaua ZnO și a nivelelor acceptoare relativ adânci ale potențialilor acceptori. Cea mai mare valoare a conductivității raportată pentru doparea de tip-*n* este de $10^{20} \text{ electroni cm}^{-3}$, iar cea mai mare valoare măsurată în urma dopării de tip-*p* este de $10^{19} \text{ goluri cm}^{-3}$, însă aceste valori sunt contestate de alți cercetători [1.11].

Nanostructurile de ZnO pot adopta cu ușurință numeroase morfologii diferite: nanoroduri, nanotuburi, nanoflori, nanotetrapoduri, nanopamblici sau nanoace, prin modificarea metodelor și condițiilor de sinteză (Cap. 1.1.2) [1.4, 1.12-1.16].

1.1.2. Metode de sinteză din soluție

Principalele metode de obținere a nanomaterialelor din soluție (numite și *soft chemistry synthesis*, *chimie douce*), folosite în special la sinteza compușilor oxidici, sunt: metoda sol-gel [1.13; 1.14], sinteza în emulsii/micelle inverse (nanoreactoare) [1.15], metode hidro/solvotermale [1.43; 1.44], metoda de sinteză cu hidroxizi dubli stratificați [1.46; 1.47] pentru obținerea de suprastructuri nanocompozite semiconductoare, (co)precipitarea, creșterea din baie chimică [1.48] sau metoda printării [1.15, 1.9] care este cea mai recentă.

Principalele avantaje ale metodelor pe cale umedă, care le fac deosebit de atractive și care au stimulat în mod deosebit interesul cercetătorilor pentru obținerea de nanomateriale funcționale, sunt: precizia și ușurința cu care se poate controla și varia compoziția chimică a materialului prin modificarea concentrațiilor reactanților în mediul de reacție, omogenitatea chimică și structurală a materialului sintetizat datorată omogenității la scară moleculară a reactanților în mediul lichid de reacție, complexitatea și diversitatea formelor substratului pe care se poate realiza depunerea filmului ceramic, costuri mici de producție și utilaje simple cu prețuri foarte accesibile [1.16].

Un avantaj esențial al metodelor din soluție în vederea utilizării lor în obținerea de nanomateriale pentru electronica transparentă și flexibilă este temperatura scăzută de sinteză, în general între 100-200°C.

În ultimii ani, datorită avantajelor mai sus prezentate, interesul pentru aceste metode a crescut foarte mult în sensul adaptării pentru aplicații industriale eficiente din punct de vedere economic, care permit obținerea unor cantități mari de materiale cu caracteristici reproductibile.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

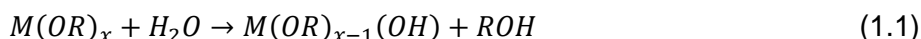
În continuare se face o prezentare succintă a rezultatelor raportate până în prezent în literatura de specialitate privind obținerea din soluție la temperaturi scăzute, în special sub 100-200°C, a materialelor nanostructurate (nanoparticule și filme subțiri) care au făcut obiectul acestui studiu.

• Metoda sol gel

Metoda sol-gel este în prezent printre cele mai utilizate metode chimice din soluție pentru obținerea filmelor subțiri oxidice, hibride anorganic-organic și nanocompozite [1.17; 1.18; 1.32-1.41; 1.49; 1.50]. Filmele sol-gel pot fi depuse utilizând o largă varietate de tehnici [19], cele mai răspândite fiind tehnica imersării (dip-coating) și tehnica centrifugării (spin-coating) [1.16; 1.20].

Principiul metodei sol-gel constă în transformarea precursorilor aduși sub formă de *sol* (sistem dispers, prin evaporarea treptată a solventului, urmat de tratament termic de uscare și cristalizare a gelului. Solul este definit ca fiind o suspensie coloidală ce înglobează o serie largă de sisteme. Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) definește sistemul coloidal ca fiind o dispersie a unei faze într-o alta, în care moleculele sau particulele de polimer au o dimensiune cuprinsă între 1 nm și 1 μm. La baza acestor procese de formare a solului și a gelului stau reacții de hidroliză și condensare a precursorilor alcoxidici metalici sau săruri metalice [1.16]:

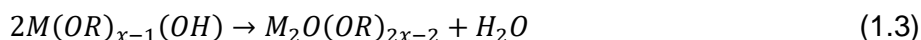
- Hidroliza precursorilor:



- Condensarea precursorilor hidrolizați, cu eliminare de OH⁻ (alcool):



sau cu eliminare de H₂O:



Se folosesc două rute de obținere sol-gel a filmelor oxidice: ruta alcoxică și ruta nealcoxică (săruri). În cazul rutei alcoxică, se folosesc precursori organo-metalici (în general mai scumpi, iar în cazul rutei nealcoxică se folosesc soluții apoase sau alcoolice de săruri metalice (acetați, cloruri, azotați, sulfați, etc.) [1.16].

Obținerea filmelor subțiri reprezintă prima și cea mai importantă aplicație a procedeeleor sol-gel, deoarece grosimea mică a filmelor permite surmontarea cu ușurință a contracțiilor de volum care apar în momentul uscării gelului. Metoda sol-gel se pretează și este utilizată pe scară largă în special pentru obținerea filmelor oxidice [1.16].

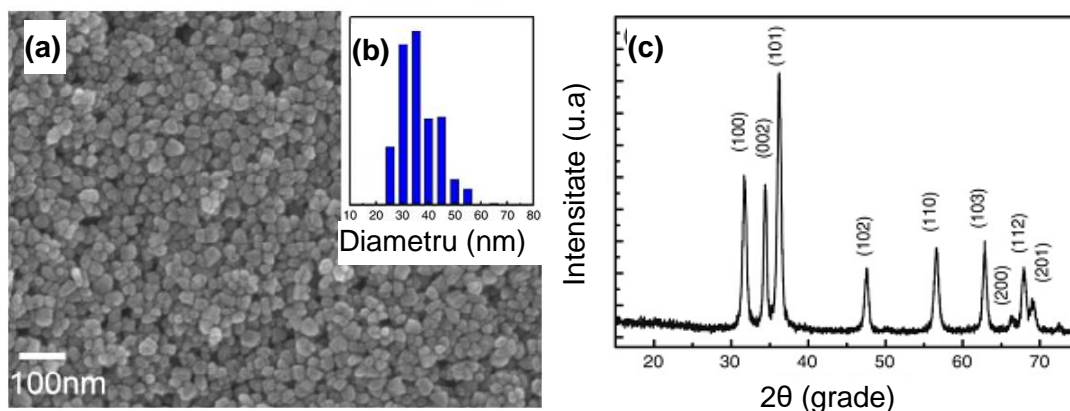


Fig. 1.3. Nanoparticulele de ZnO sintetizate: imagine SEM (a), distribuția după dimensiuni (b) și difractograma de raze X (c) [1.21]

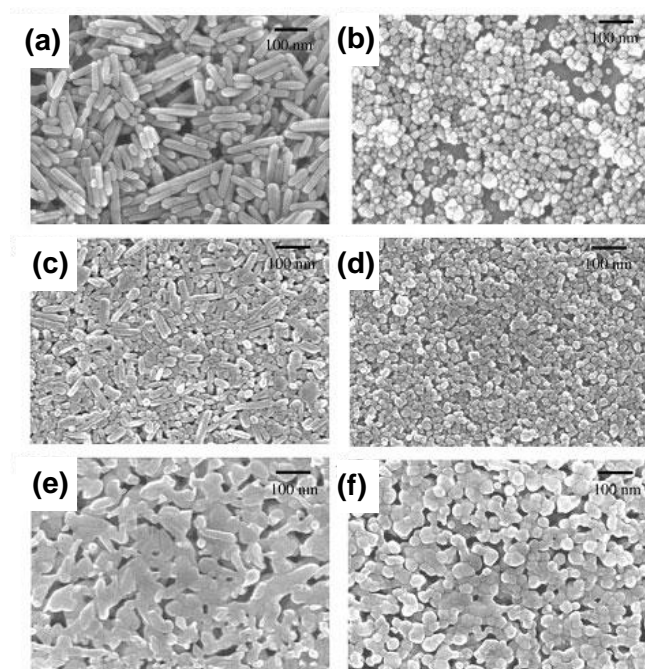
Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

Lee și colaboratorii [1.21] au sintetizat nanoparticule de ZnO, pentru a obține dispersii coloidale cu rol de cerneală semiconductoare utilizată la fabricarea prin printare a dispozitivelor tip TFT, utilizând o metodă sol-gel modificată cu PVP, pentru a preveni aglomerarea NPs, la o temperatură de 180°C. Morfologia, distribuția după dimensiuni și difractograma de raze X ale nanoparticulelor sunt prezentate în Figura 1.3.

Au fost obținute nanoparticule cu formă aproape sferice cu dimensiuni de aproximativ 33 ± 7 nm cu structura de wurtzită (Fig. 1.3), indicând formarea unei faze cristaline pure de ZnO la temperaturi relativ scăzute (180°C). Aceiași autori au arătat că adăugarea de apă demineralizată în etape diferite conduce la obținerea de NPs cu morfologii diferite: nanoparticule sferice atunci când apa demineralizată este introdusă în soluția finală conținând toți reactanții, încălzită la 180°C, sau nanoparticule sub formă de nanoroduri atunci când apa demineralizată este introdusă la începutul reacției, odată cu precursorul $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ dizolvat în solvent organic la 25°C [1.42].

• Metoda (co)precipitării

În cazul obținerii de oxizi metalici, principiul metodei constă în precipitarea sub formă de hidroxizi din soluții de săruri utilizând baze tari sau slabe, urmată de formarea oxidului prin decompunerea hidroxidului precipitat [1.22; 1.23; 1.24]. Această metodă este folosită pentru obținerea de nanoparticule semiconductoare de ZnO, CuO, In_2O_3 , ITO (In-Sn-O) utilizate la obținerea de dispersii coloidale pentru depunerea de filme subțiri. În felul acesta temperatura de obținerea a filmului poate să scadă foarte mult. În Figura 1.4 se prezintă imagini de microscopie electronică (SEM) pe suprafața unor filme de ZnO depuse pe substraturi de Si/SiO₂ prin metoda spin-coating (2500 rpm), utilizând dispersii coloidale de nanoparticule de ZnO cu diferite morfologii, obținute prin metoda precipitării. După depunere, filmele au fost tratate termic la temperaturi între 200-600°C și la 700°C, în aer sau în atmosferă de oxigen [1.42].



Filmele obținute au un aspect uniform (Fig. 1.4). Autorii menționează că nanoparticulele au început să se sinterizeze la 400°C, iar la 600°C are loc o sinterizare semnificativă care conduce la modificarea microstructurii [1.42]. Filmele sunt interconectate, iar transportul de masă din timpul sinterizării a dus la formarea de pori.

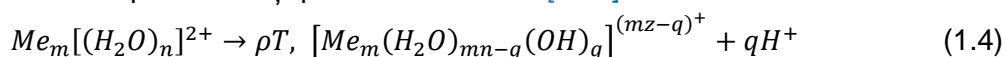
Fig. 1.4. Imagini SEM ale particulelor de ZnO obținute prin precipitare cu morfologie de tip nanorod (a) și nanosfere (b) și ale filmelor obținute din dispersii coloidale de nanoroduri (c, e) și nanosfere (d, f) tratate termic la 400°C (c, d) și la 600°C (e, f) [1.42]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- **Metoda hidro/solvotermală**

Sinteza hidrotermală constă într-o reacție chimică heterogenă în prezența unui solvent (apos sau non apos) într-un sistem închis, la temperatură mai mare decât temperatura ambiantă și la o presiune mai mare de 1 atm [1.25]. Are loc creșterea materialelor cristalizate din soluții apoase sau alcoolice de săruri, la temperaturi între 100-200°C și presiuni superioare presiunii atmosferice (1-5 atm), în dispozitive speciale numite autoclave [1.26]. Etapele sintezei hidro/solvotermale sunt [1.16]:

- Hidroliza sărurilor utilizate ca precursori, cu formarea speciilor ionice coordonate;
- Deprotonarea *in situ* a moleculelor de apă din prima sferă de coordonare a cationului central, ca rezultat a temperaturilor și presiunilor ridicate [1.16]:



- Condensarea speciilor deprotonate, proces de nucleație omogenă continuat cu creșterea nanoparticulelor monodisperse.

Pentru a produce pulberi de ZnO a fost utilizată o mare varietate de precursori și medii de reacție (solvenți). Chen și grupul său [1.27] au utilizat Zn(OH)₂ coloidal în soluții apoase de HCl cu pH între 5-7, la temperaturi de creștere între 100-220°C pentru a produce pulberi de ZnO, în prezența diferiților solvenți organici și anorganici. Lu și Yeh [1.28] au utilizat azotat de Zn într-o soluție apoasă de hidroxid de amoniu și au investigat randamentul reacției. Wang [1.29- 1.30] și Li [1.31] au sintetizat nanoparticule de ZnO utilizând ca precursori Zn(OH)₂ coloidal și Zn(CH₃COO)₂ în soluții apoase, prin precipitare cu KOH în prezență de KBr și NaNO₂, la temperaturi de până la 350°C.

- **Metoda de depunere din baie chimică (CBD)**

Deși este cea mai veche metodă de depunere a filmelor subțiri pe cale umedă, fiind folosită încă din 1884 pentru obținerea filmelor de PbS, termenul CBD a fost introdus relativ recent pentru obținerea de filme subțiri funcționale [1.16].

Principiul metodei se bazează pe depunerea filmului, într-o singură etapă [1.16] și poate fi utilizată pentru procesarea în șarje pe suprafețe mari sau depunere continuă. Se utilizează următorii precursori cu solubilitate ridicată în apă:

- săruri metalice (cloruri, azotați, sulfați sau acetati), ca sursă de metal;
- H₂O (O²⁻ pentru oxizi), tiouree, tiosulfat, tioacetamidă (S²⁻ pentru sulfuri), selenourea, selenosulfat (Se²⁻), ca sursa de anion;
- NH₃, trietanol amina (N(EtOH)₃), citrat sau tartrat (COO⁻), ca ligand (agent de complexare).

Agentul de complexare are rolul de a încetini viteza de formare a compusului (filmului) solid, pentru a evita precipitarea acestuia și a favoriza depunerea sub formă de film subțire. Concentrația agentului de complexare trebuie să fie suficient de mare pentru a suprima precipitarea hidroxidului metalic sub formă de pulbere, dar să permită totuși formarea/creșterea filmului pe suprafața substratului, prin creștere ion-cu-ion [1.16].

În general aceste metode se bazează pe controlul riguros al următoarelor reacții și echilibre chimice din soluția apoasă în care are loc sinteza [1.16]:

(I) echilibru *Agent de complexare* ↔ *Apă*, care controlează concentrația ligandului în soluție. Acest echilibru este influențat de pH și T;

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

(II) echilibru *Complexare* \leftrightarrow *Disociere*, caracteristic reacției dintre precursor (sursa de metal) și ligand, care controlează viteza procesului de eliberare în soluție a cationului metalic M^{n+} sau de formare a hidroxidului metalic solid (precursor al filmului oxidic). Este influențat de pH și T;

(III) *Hidroliza* compusului reprezentând sursa de anion, care controlează concentrația în soluție a speciilor nemetalice, adică a anionului care formează compusul depus sub formă de film ($X^{m-} = O^{2-}$ pentru filme oxidice, S^{2-} pentru filme de sulfură, Se^{2-} pentru filme de seleniură). Acest echilibru determină “scoaterea” din soluție a anionului cu formarea de compus solid oxidic, sulfuric sau seleniuric și este influențat de pH, T și catalizatori;

(IV) *Depunerea filmului solid*, M_mX_n , începe atunci când valoarea concentrației în soluție a anionului X^{m-} (rezultat în urma echilibrului III) determină creșterea valorii produsului ionic peste valoarea produsului de solubilitate al compusului respectiv.

• Sinteza solvothermală asistată de microunde

Procesele convenționale de sinteză chimică se dovedesc a fi prea lente pentru a satisface cerințele actuale de generare a noilor compuși. În cazurile uzuale, sinteza realizată într-un sistem termic obișnuit are un regim termic neomogen, în care pereții reactorului sunt încălziiți prin convecție/conducție, iar miezul probei necesită timp mai îndelungat pentru a atinge temperatura țintă pentru desfășurarea reacției [1.32, 1.33].

O posibilă soluție la problema menționată mai sus este utilizarea încălzirii cu microunde (MW), care a devenit o metodă foarte promițătoare de sinteză pentru compuși organici și/sau anorganici. Această tehnică permite încălzirea rapidă și omogenă a amestecului de reacție la temperatura necesară, economisind timp și energie [1.32, 1.33].

Principiul metodei de încălzire cu microunde se bazează pe două mecanisme de conversie a radiației electromagnetice în energie termică, și anume, rotația bipolară și conducția ionică (Fig. 1.5). Aceste mecanisme sunt direct legate de compoziția chimică a amestecului de reacție. Altfel spus, diferiți compuși au proprietăți diferite astfel că vor absorbi diferit microundele, iar acest comportament permite o încălzire selectivă a compușilor din amestecul de reacție [1.32].

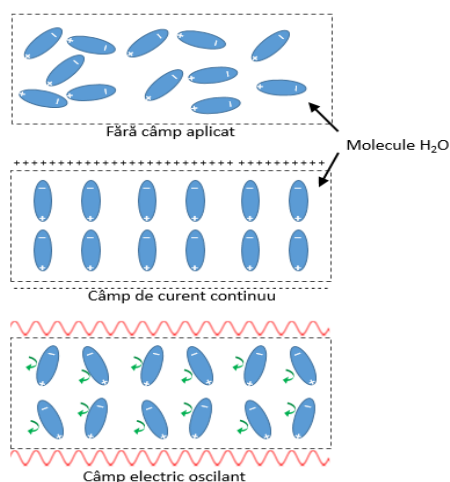


Fig. 1.5. Efectul microundelor asupra comportării moleculelor solventului (apă) în mediul de reacție [1.32]

1.5). Aceste mecanisme sunt direct legate de compoziția chimică a amestecului de reacție. Altfel spus, diferiți compuși au proprietăți diferite astfel că vor absorbi diferit microundele, iar acest comportament permite o încălzire selectivă a compușilor din amestecul de reacție [1.32].

Tendința dipolilor reprezentați de moleculele de H_2O de a se orienta la inversia câmpurilor electrice alternative și de a disipa energia sub formă de căldură prin fricțiune moleculară și pierdere dielectrică permit o repartizare mai uniformă a temperaturii de reacție în comparație cu încălzirea convențională [1.32].

Avantajele principale ale utilizării sintezei asistate de microunde față de metodele convenționale sunt: accelerarea vitezei de reacție ca o consecință a vitezei ridicate de încălzire, randament ridicat, selectivitate mare datorită proprietăților diferite de absorbire a microundelor de către diferiți reactanți, un control excelent asupra

condițiilor de reacție și manipulare simplă, care permite optimizarea simplă și rapidă a parametrilor experimentali [1.32].

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Din anul 2007, numărul publicațiilor care se ocupă cu sinteza de ZnO asistată de microunde a crescut semnificativ. Au fost raportate multe rezultate obținute în soluții apoase și neapoase privind sinteza în cuptor cu microunde a nanoparticulelor ZnO cu diferite forme și dimensiuni. Au fost obținute nanostructuri cu diferite morfologii: particule sferice, fire, inele hexagonale, coloane hexagonale, flori, tuburi hexagonale și foi [1.34].

Această metodă de obținere rapidă a diferitelor nanostructuri de ZnO a fost utilizată de Zhang și colaboratorii [1.35], care au utilizat o soluție de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în amestec de apă și etilen glicol. Sub acțiunea energiei microundelor, echivalentă cu o temperatură de 200°C, au fost obținute diferite tipuri de nanostructuri (nanoroduri, prisme hexagonale, nanoflori, nanosfere), doar prin schimbarea raportul apă/etilen glicol (Fig. 1.6) [1.20, 1.35].

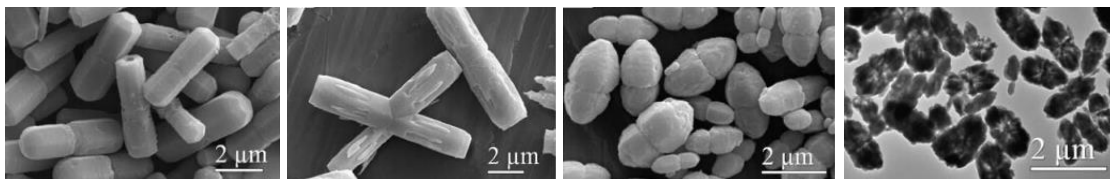


Fig. 1.6. Imagini SEM ale nanoparticulelor de ZnO obținute din soluții cu diferite rapoarte de volum între apă și EG: 1:1 (a), 30:0 (b), 1:2 (c) și 1:5 (d) [1.35]

Mulți autori au analizat efectul solventului (apă, etanol și izopropanol) asupra nanostructurilor de ZnO, observând o schimbare importantă în mărimea și forma nanoparticulelor, de la nanoroduri cu raport de dimensiuni (lungime/ diametru) de 100 nm/ 40 nm la nanoparticulele sferice cu rază de 10-12 nm [1.36].

Pimentel și colaboratorii (CENIMAT) [1.37] au studiat efectul unor solvenți asupra morfologiei și dimensiunilor nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda solvotermală asistată de microunde [1.36]. Cercetătorii au obținut nanoparticule cu structură cristalină similară, dar cu morfologii diferite, de la nanoroduri, la forme tip „pencil-like” sau „flower-like” (Fig.1.7), la diferite valori ale puterii MW asimilată unor temperaturi între 115 și 245°C (Fig. 1.8).

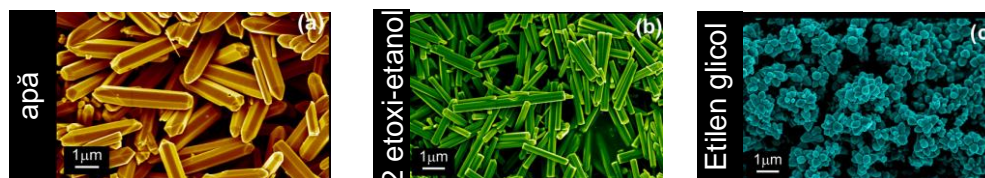


Fig. 1.7. Imagini SEM ale nanostructurilor de ZnO sintetizate prin metoda solvotermală asistată de microunde în solvenți diferiți: apă (a), 2-etoxietanol (b) și etilen glicol (c) [1.37]

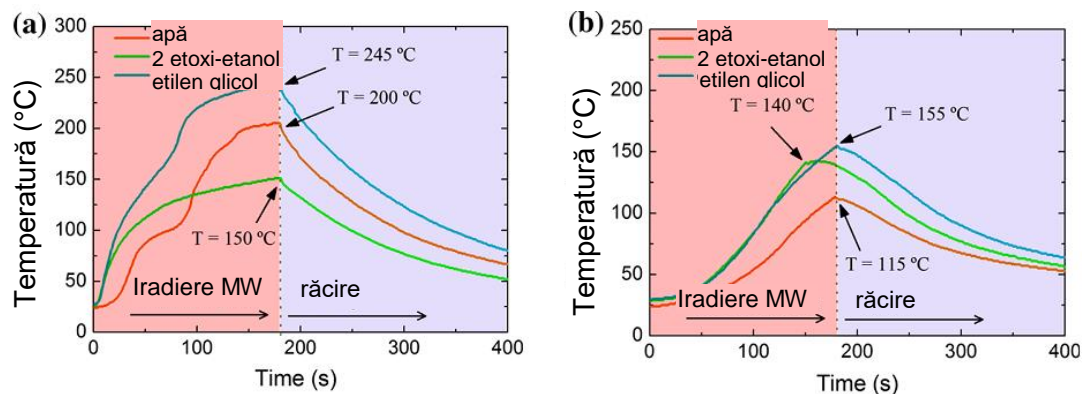


Fig. 1.8. Profilul temperaturii din incinta vasului de reacție cu solvenții puri (a) și soluția de sinteză (b) [1.37]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

Nanoparticulelor de ZnO sintetizate în 2-etoxietanol și apă au înregistrat valori E_g similare materialului vrac, cuprinse între 3,35 - 3,38 eV, probele obținute în etilen glicol s-a obținut valoarea de 3,42 eV. Aceste probe au fost investigate pentru aplicații fotocatalitice [1.37].

• **Metoda imprimării (ink jet)**

Metoda imprimării („ink jet”) constă în depunerea unui film subțire dintr-o dispersie coloidală asemănătoare unei cerneli, cu un dispozitiv asemănător imprimantelor obișnuite (Fig. 1.9). Cele mai comune imprimante utilizate pentru obținerea filmelor de oxizi metalici prin printare sunt imprimantele cu jet de cerneală. Aceasta constă în principal dintr-un cap de printare și un rezervor de cerneală. Cerneala fluidă este ținută într-un rezervor și ejectată prin duzele din capul de printare [1.38]. Componenta cheie a capului de printare o reprezintă duzele a căror orificii au diametrul de aproximativ 1 μ m, pentru o rezoluție ridicată. Matricea de duze este montată pe o singură suprafață plană. Ansamblul de cap de printare și rezervorul acesteia se mișcă înainte-înapoi cu o anumită viteză, „cerneala” fluidă distribuită pe substrat [1.32, 1.38]. Imprimantele cu jet de cerneală pot fi cu jet continuu („continuous ink jet”) sau cu picurare la cerere („drop on demand”). Majoritatea studiilor referitoare la producerea tranzistorilor pe bază de filme subțiri din oxizi metalici utilizează metoda „drop on demand”. Metoda ink jet se bazează pe injectarea cernelii prin duze, cu impunerea unei anumite frecvențe aplicării forței asupra cernelii din rezervorul de aprovizionare. Modalitatea de aplicare a forței poate fi de tip „punct termic” sau „piezoelectric”, ceea ce face ca imprimantele să se împartă în categoria jet de cerneală termic/ piezoelectric [1.32;1.38].

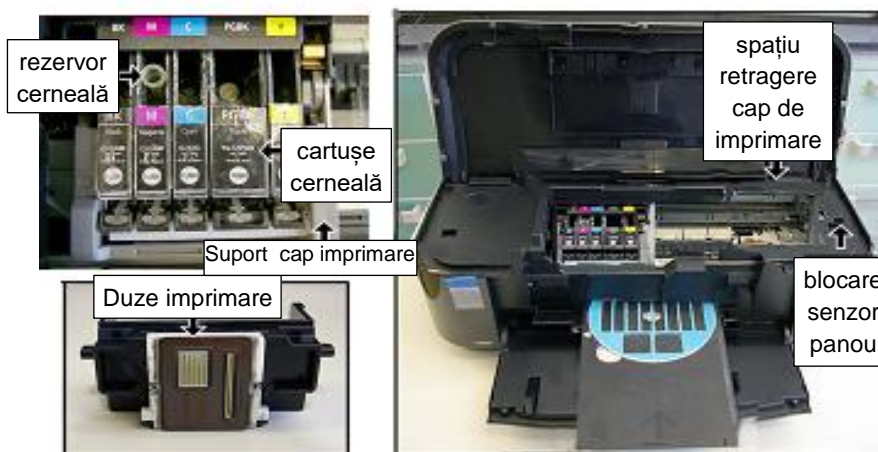


Fig. 1.9. Sistem de imprimare ink-jet obținut (home-made) prin modificări aduse unei imprimante Canon PXMA IP4850 [1.39]

Injectarea cu jet de cerneală termic are la bază următoarele procese fizice și chimice: formarea (nucleația) picăturii de cerneală, creșterea picăturii, colapsul bulei, secvența de refileare cu cerneală. Bula de nucleație se formează atunci când curentul electric aplicat este suficient de mare pentru ca cerneala să fiarbă foarte rapid. Această bulă crește foarte rapid măindu-și volumul de 1000 ori. Cerneala este ejectată către substrat de către expansiunea rapidă a bulei ce cauzează un puls de presiune în fluidul cernelii. După ejectarea cernelii, imediat bula colapsează [1.32;1.38;1.40]. În final, cerneala din rezervor este transportată în duză datorită tensiunii de suprafață a meniscului cernelii din duză de la cerneala care a fost ejectată anterior către substrat. La imprimantele piezoelectrice, în loc să se utilizeze o rezistență pentru încălzire, sunt utilizate materiale piezoelectrice pentru a induce ejectarea cernelii. Materialul piezoelectric este alimentat cu un curent electric ridicat, acesta deformând și presând canalul de cerneală,

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

rezultând în crearea unui puls de presiune și ejectarea cerneii către substrat. O diafragmă elastică separă materialele piezoelectrice de cerneală, iar plăcile metalice laminate sunt utilizate pentru a crea canalul de cerneală [1.32, 1.38].

Cel mai întâlnit defect al filmelor obținute prin procesul de printare, constă în aglomerarea substanței către marginile picăturii depuse printr-un fenomen denumit „fluxul Marangoni” (Fig. 1.10, Fig. 1.11)

Pentru a scădea temperatura de procesare, Meyers și col. [1.41] au utilizat o cerneală pe bază de ioni complecși de Zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y^{(2-x)+}$) în soluție de apă și izopropanol, utilizând o imprimantă HP modificată. Au reușit să convertească cu succes filmul umed de precursor în filme solide dense și uniforme de ZnO în urma tratamentului termic la temperaturi de 150°C în atmosferă de azot. Filmul depus de ZnO a fost utilizat în constituția unui tranzistor care a demonstrat caracteristici de mobilitate de 0,4 cm²/Vs și tensiune închis-deschis de 10⁶ V. Performanțe s-au îmbunătățit după un tratament termic la 300°C, mobilitatea crescând la 4,3 cm²/Vs și tensiunea închis-deschis la 10⁶ V [1.41].

În anul 2012, Liu și grupul lui [1.15] au demonstrat obținerea unui tranzistor TFT prin procesul de printare a unui canal activ din nanoparticule de ZnO (Fig. 1.11; 1.12). Nanoparticulele au fost obținute prin precipitare cu KOH din soluție 0,31M $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ urmată de tratament termic la 60°C.

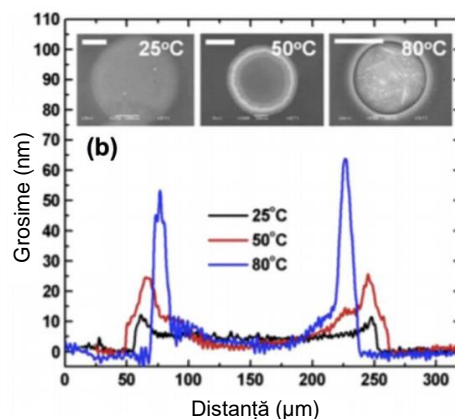


Fig. 1.10. Defect denumit „coffee ring” cauzat de fenomenul denumit „fluxul Marangoni” [1.40]

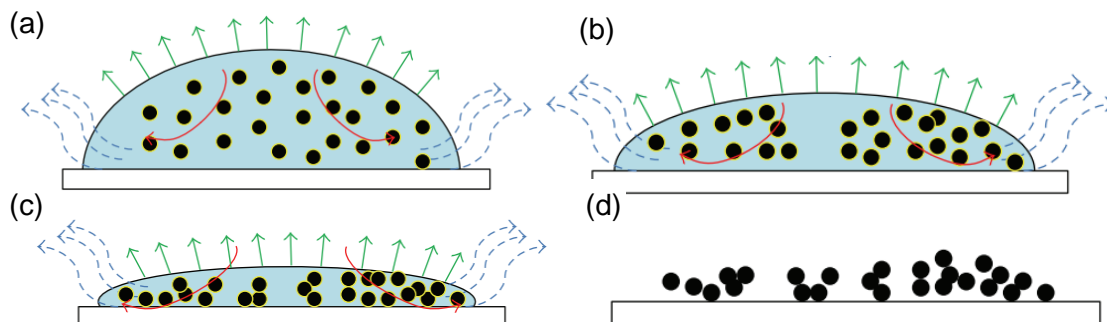


Fig. 1.11 Procesul de uscare a picăturii de cerneală pe suprafața substratului prin metoda ink-jet (printare): picătura de cerneală ce conține nanoparticulele de ZnO cu negru (a), deplasarea nanoparticulelor de ZnO (b) și agregarea lor datorită evaporării solventului (c), formarea de crăpături și segregării datorate procesului de încălzire neuniformă (d) [1.15]

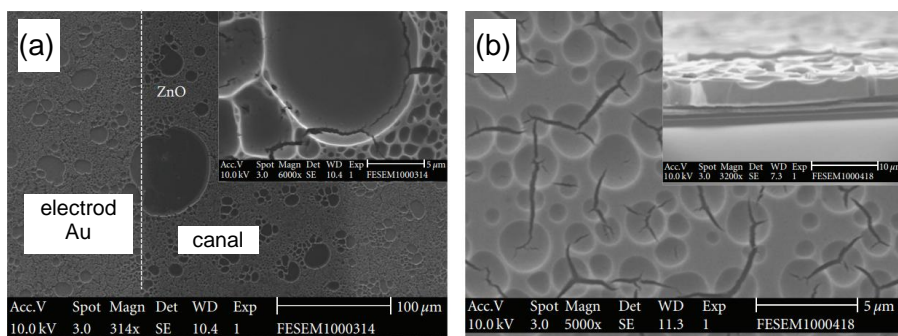


Fig. 1.12. Imagini SEM ale filmului depus din dispersii de nanoparticule de ZnO de concentrație 3wt% (a) și 7wt% (b) prin metoda imprimării (ink jet) [1.15]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

A fost obținut un tranzistor TFT prin procesul de printare a unui canal activ din nanoparticule de ZnO preparate prin precipitare cu KOH din soluție 0,31M $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ și tratament termic la 60°C [1.15].

1.1.3. Aplicații

• Tranzistori pe bază de filme subțiri (TFT)

Tranzistorii pe bază de filme subțiri sunt componente electronice fundamentale în aproape toate tipurile de produse cu afișare electronică, de la telefoane inteligente până la televizoare cu diagonală mare, panouri publicitare, diverse gadgeturi.

Lee și colaboratorii [1.42] au fabricat dispozitive TFT utilizând nanoparticule de ZnO preparate din soluție. Analiza XPS a arătat că particulele nanosferice și nanorodurile de ZnO au stoichiometrii distincte. Tipul particulelor obținute predetermină concentrația de purtători de sarcină din filmele de ZnO tratate termic, funcție de atmosfera de tratament termic, care la rândul ei, determină caracterul de semiconductor sau de conductor metallic al particulelor și în consecință comportarea dispozitivului TFT. Structura grăunților stratului canal joacă un rol important determinând performanța dispozitivului TFT (Fig. 1.13) [1.42].

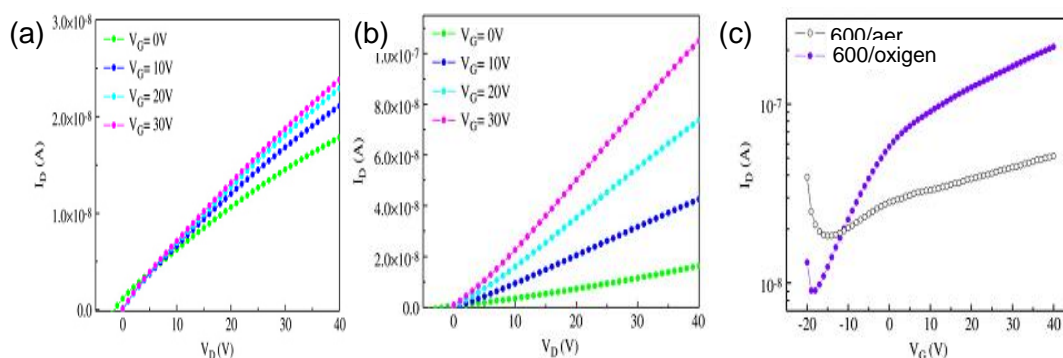
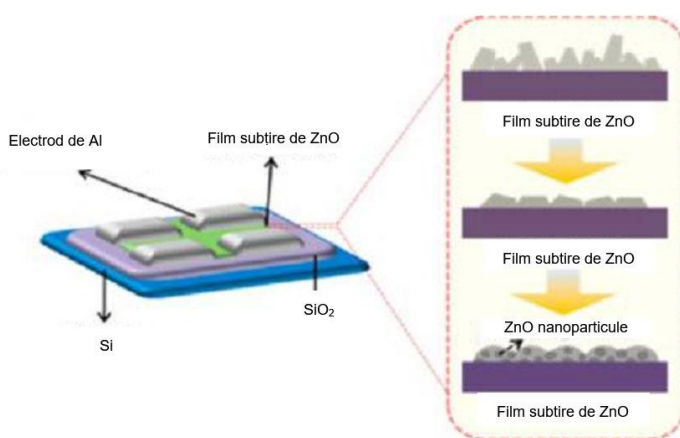


Fig. 1.13. Caracteristicile de transfer ale tranzistorilor pe bază de nanoroduri de ZnO: caracteristicile de ieșire pentru probele tratate termic în aer (a) și în atmosferă de oxigen (b), caracteristicile de transfer în aer și în oxigen (c) [1.42]



TFT-urile pe bază de nanoroduri conțin mai puțin oxigen comparativ cu TFT-urile pe bază de nanosfere, datorită unui număr mai mare de purtători de sarcină electronică care induc un comportament de tip metallic. Morfologia inițială a particulelor filmului ZnO depus cu rol de canal influențează direct structura grăunțului filmului după tratament termic, această structură influențează la rândul ei performanțele dispozitivelor [1.42].

Fig. 1.14. Reprezentarea schematică a unui tranzistor pe bază de filme subțiri de ZnO cu diferite morfologii ale suprafeței filmului subțire [1.43]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Cho și colaboratorii [1.43] au propus o nouă metodă de obținere de cerneluri pentru imprimarea la temperaturi scăzute a dispozitivelor TFT, prin mixarea de nanoparticule de ZnO și a unei soluții apoase precursoră de ZnO. Acest TFT a prezentat valori îmbunătățite semnificativ ale mobilității efectului de câmp de $1,75 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ și raport deschis/ închis de $5,89 \times 10^8$ pentru dispozitivele obținute la temperatura scăzută de 250°C (Fig. 1.14).

Autorii au investigat modul în care adăugarea de nanoparticule de ZnO și a co-solventului în soluțiile precursoră de ZnO influențează proprietățile TFT-ului pe bază de ZnO. Adăugarea de nanoparticule de ZnO în soluțiile de precursori de ZnO are un efect remarcabil asupra caracteristicilor structurale, chimice și electrice ale filmelor de ZnO care pot fi utilizate pentru fabricarea stratului canal al tranzistorului, cu rugozitate scăzută [1.43]. Rezultatele autorilor confirmă că adăugarea de nanoparticule de ZnO în etanol cresc cantitatea de vacanțe de oxigen în nanostructurile ZnO, iar această creștere are o influență semnificativă asupra mobilității purtătorilor de sarcină în TFT-urile de ZnO [1.43].

Performanțele ridicate ale TFT-urilor obținute la temperaturi scăzute și simplitatea metodei de preparare a cernelurilor de ZnO confirmă posibilitatea utilizării acestor cerneluri în domeniul electronicii printabile și flexibile [1.43].

E. López-Mena și colaboratorii [1.44] prezintă o nouă metodă sol-gel de obținere de filme subțiri de ZnO pornind de la o soluție precursoră foarte simplu de obținut, pe bază de acetat de zinc și alcool metilic. Au fost obținute filme de ZnO policristaline, transparente (80-90%), aderate pe substraturi de lamele de sticlă, la temperaturi de doar 100°C .

Așa cum s-a menționat mai sus, în anul 2012 Liu și grupul lui [1.15] au obținut un tranzistor TFT cu structură de tip sandwich prin procesul de printare a unui canal activ din nanoparticule de ZnO (Fig. 1.15).

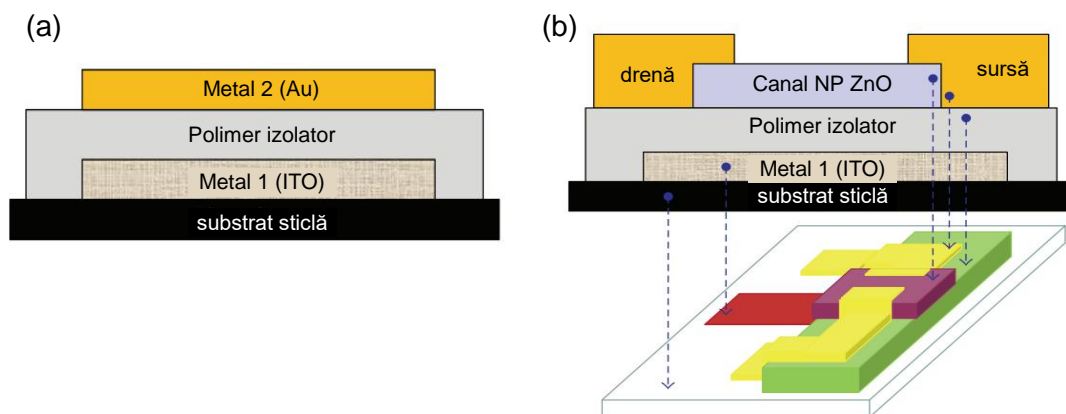


Fig. 1.15. Structură de tip sandwich metal/izolator/metal (MIM) (a), configurație a dispozitivului TFT construcție răsturnată cu poartă ZnO (b) [1.15]

- **Dispozitive piezoelectrice**

Nanoparticulele de ZnO au fost studiate de asemenea pentru obținerea de traductoare piezoelectrice pe bază de filme subțiri nanocompozite ZnO-PSS/PVA cu piezoelectricitate ridicată și proprietăți mecanice favorabile. Diagrama tensiune-deformare arată că filmele sunt caracterizate de o regiune inițială liniară, filmele cu fracție de masă scăzută prezintă mici fracturi. S-a demonstrat că odată cu creșterea fracției de masă de ZnO, materialul devine mai fragil (scade tensiunea la rupere). Comparând cu filmele ZnO, nanocompozitele ZnO fluorura

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

de poliviniliden (PVDF) sunt caracterizate de un modul de elasticitate și rezistență maximă mai ridicate, indiferent de fracția de masă de ZnO pe care o conțin. Aceste caracteristici recomandă filmele de ZnO pentru aplicații în dispozitive cu unde acustice de suprafață (SAW), senzori de gaz conductori, traductori piezoelectrice, dispozitive ultrasonice și altele.

- **Senzori de gaze.**

Filmele pe bază de nanoparticule de ZnO utilizate pentru senzori de gaz au proprietatea de a-și schimba conductivitatea electrică în timpul expunerii la atmosferă de gaz. Numărul, densitatea și distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor care alcătuiesc filmul joacă un rol cheie în aplicațiile de detectare a gazelor. Mecanismul de detectare a gazului depinde de morfologie și temperatura de operare a senzorului, ce ajută la adsorbirea grupărilor -OH pe suprafața nanoparticulelor oxidice [1.45]. Basha și colaboratorii au studiat utilizarea filmelor ZnO [1.45] ca materiale active în detectarea vaporilor de etanol din atmosfera de lucru, pentru concentrații ale etanolului cuprinse între 25-150 ppm. și la temperaturi între 25-45°C. Senzorul de vapori de etanol pe bază de filme de ZnO a avut o viteză mare de răspuns, timp scurt de recuperare și selectivitate față de vaporii de etanol [1.45].

Alvarado și colaboratorii [1.46] au sintetizat nanoparticule coloidale de ZnO cu o dimensiune medie aproximativă de 25 nm pentru depunerea prin tehnica centrifugării [1.46] a unor filme subțiri utilizate ca senzori de gaze (Fig. 1.19).

Filme pentru senzori de gaze, pe bază de dispersii de nanoparticule de ZnO sintetizate printr-un proces de oxidare electrochimică cu surfactanți organici, au fost depuse prin tehnica centrifugării pe substrat de sticlă [1.47]. După sinterizare, microstructura, morfologia suprafeței, proprietățile optice ale filmelor transparente nanocristaline de ZnO au fost investigate pentru diferiți solvenți organici și diferite grosimi ale filmelor depuse [1.47].

Chen și colaboratorii au preparat filme subțiri de ZnO cu dimensiune medie de aproximativ 10 nm, utilizând tehnica imersării, pentru senzori de etanol, metanol sau propanol [1.48]. Filmele subțiri au prezentat sensibilitate ridicată și timp scurt de recuperare, în cazul testării vaporilor la concentrație de 10 ppm etanol, metanol și respectiv alcool propilic. Filmele pot detecta vapori de metanol, etanol, alcool propilic la concentrații de până la 0,5 ppm [1.48].

1.2. Materiale de tip ZnAl-hidroxizi dublu lamelari (ZnAl-HDL)

În ultimii ani, aceste materiale au fost tot mai intens folosite, captând atenția cercetătorilor din diferite domenii de studii. Materialele de tip HDL se folosesc ca template în obținerea de structuri supramoleculare cu diverse proprietăți funcționale.

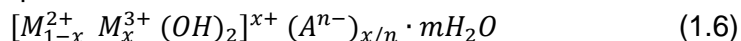
Hidroxizii dublu lamelari (HDL) reprezintă o clasă de compuși anionici, denumiți general hidrotalcit [1.49] sau argile anionice [1.50], această ultimă denumire indicând o complementaritate cu mai multe argile cationice uzuale care conțin specii cationice dispuse interlamelar [1.51]. Termenul HDL este utilizat pentru a desemna, compuși de tip hidroxizi lamelari sintetici sau naturali, cu două sau mai multe tipuri de cationi metalici în principalele straturi și specii anionice între straturi [1.51].

Hidrotalcitul este un mineral pe bază de hidroxycarbonat de Mg și Al, descoperit în Suedia în anul 1842. Termenul este utilizat pentru o clasă de materiale cu structură similară [1.51]. Formula chimică a acestui compus a fost propusă de Manasse și colaboratorii [1.52] în anul 1915, care au identificat ioni de carbonat în compoziția acestui mineral:

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute



Astfel, formula generală pentru un compusul HDL este:



unde M^{2+} și M^{3+} sunt metale divalente (Zn, Mg) și respectiv trivalente (Al), iar A^{n-} este anion.

1.2.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți

Nanostructurile de tip hidroxid dublu lamelar (HDL) pot fi sintetizate cu diferite compoziții, conținând diferite combinații de cationi M^{2+}/M^{3+} și diferiți anioni în stratul interlamelar, în principal OH^- , H_2O și CO_3^{2-} [1.51].

Structura de bază a unui HDL derivă de la *brucit* cu coordinare octaedrică a cationului, $M(OH)_6$ (Fig. 1.16), în care o fracție de cationi divalenți dintr-un strat este substituită cu cationii trivalenți, diferența de sarcină electrică fiind compensată de către anionii dispuși între straturile hidroxidice [1.53]. Ionii M^{2+} și M^{3+} cu raze ionice apropiate de cea a ionului de Mg^{2+} , îl înlocuiesc pe acesta din urmă în interstițiile octaedrice ale straturilor de brucit, rezultând structuri de tip HDL [1.54].

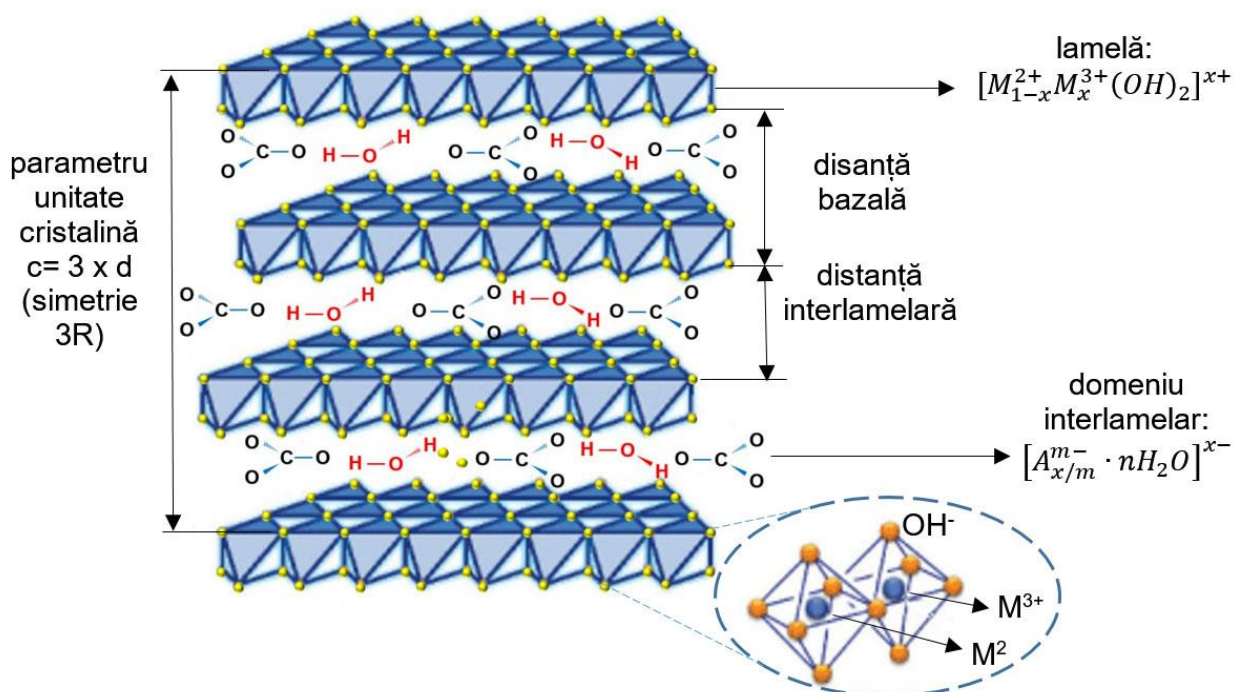


Fig. 1.16. Structura ideală a unui compus HDL cu diverși anioni (inclusiv carbonat) dispuși între lamele de tip brucit [1.55]

Cationii de dimensiuni mici, de exemplu Be^{2+} , sau dimensiuni mai mari, cum ar fi Cd^{2+} , conduc la formarea altor tipuri de compuși în care $0,2 \leq x \leq 0,4$. Straturile gazdă pot impune o geometrie restricționată a dispunerii interstraturilor, ceea ce duce la un control sporit al stereochemiei, vitezei de reacție și distribuției ionilor. Se pot obține mulți compuși noi prin autoasamblarea în matrici de tip HDL. Obținerea și studiul unor noi materiale funcționale din categoria acestor compuși reprezintă astfel un domeniu nou de cercetare, aflat în prezent în plină expansiune [1.51].

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

1.2.2. Metode de sinteză din soluție

Principalele metode utilizate frecvent pentru sinteza materialelor de tip HDL, așa cum reiese din studiile publicate în literatura de specialitate [1.51], sunt:

- Metoda coprecipitării;
- Metoda bazată pe reacția schimbului ionic clasic;
- Metoda reconstrucției, cu așa-numitul "efect de memorie"

Alte metode pentru obținerea de materiale cu structură de tip HDL sunt: metoda sol-gel, sinteza cu nucleație rapidă și îmbătrânire la temperaturi ridicate [1.51].

• Metoda coprecipitării

Metoda de coprecipitare este utilizată pe scară largă pentru sinteza directă a HDL-urilor, utilizând o mare varietate de cationi și anioni pentru interstraturi [1.56].

Principiul metodei constă în coprecipitarea cu hidroxizi din soluții apoase de precursori conținând ionii M^{2+} (sau amestecuri de specii de M^{2+}) și M^{3+} (sau amestecuri de ioni M^{3+}) și anionul care urmează să fie încorporat în HDL. Compoziția M^{2+}/M^{3+} poate varia în diferite proporții, astfel încât anumite faze vor putea fi obținute utilizând doar o anumită proporție de M^{2+}/M^{3+} . Pentru creșterea randamentului și/sau a cristalinității materialelor sintetizate se realizează un tratament termic post precipitare [1.56].

Roy și colaboratorii [1.54] au raportat obținerea de compuși HDL de $Zn/Al-CO_3$, cu diverse proporții Zn/Al și densități de încărcare cu anioni dispuși în interstraturi. Mecanismul de coprecipitare se bazează pe condensarea complexilor hexahidratați în soluție, cu scopul de a construi straturi de brucit cu o distribuție uniformă a ambilor cationi metalici și cu anioni interlamelari [1.54]. Prin această metodă, se poate intercala o mare varietate de specii anionice direct între foile de hidroxizi. Această cale de sinteză reprezintă metoda cea mai accesibilă în intercalarea de anion organic în structuri HDL, greu de obținut prin alte metode [1.51]. În tabelul 1.1 sunt prezentate valorile de pH pentru precipitarea hidroxizilor celor mai comune metale întâlnite în compuși de tip HDL.

Metoda de îmbătrânire convențională constă în încălzirea unei suspensii apoase a produsului HDL la temperaturi cuprinse între 273-373 K, timp de câteva ore sau câteva zile, folosind un reactor [1.62]. Metoda de tratament hidrotermal implică încălzirea probei sub presiune ridicată (între 10 și 150 MPa), într-o capsulă de Au/Ag sau în autoclavă din oțel inoxidabil [1.57].

Kingshuk Dutta și colaboratorii [1.58] au obținut filme subțiri de $Zn-Al$ HDL foarte poroase și interconectate alături de nanoroduri de ZnO prin metoda hidrotermală (Fig. 1.17). Orientarea creșterii și cristalinitatea nanostructurilor HDL pot fi îmbunătățite prin ajustarea pH-ului mediului de cristalizare [1.58].

Ahmed și colaboratorii [1.59] au pus în evidență îmbunătățirea proprietăților cristaline și fotocatalitice ale nanoparticulelor de ZnO rezultat ca produs de calcinare a compușilor de tip HDL cu $Zn-Al-NO_3$ (Zn^{2+}/Al^{3+} , 4:1, pH 7). Calcinarea straturilor HDL (între 200-1000°C) a fost realizată cu scopul de a investiga cristalinitatea și activitatea fotocatalitică a produsilor calcinați.

Yang și colaboratorii [1.60] au preparat $Zn-Al$ HDL prin metoda coprecipitării la temperatura de 65°C, urmată de tratament în autoclavă la 120°C timp de 20 ore (Fig. 1.18; 1.19).

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

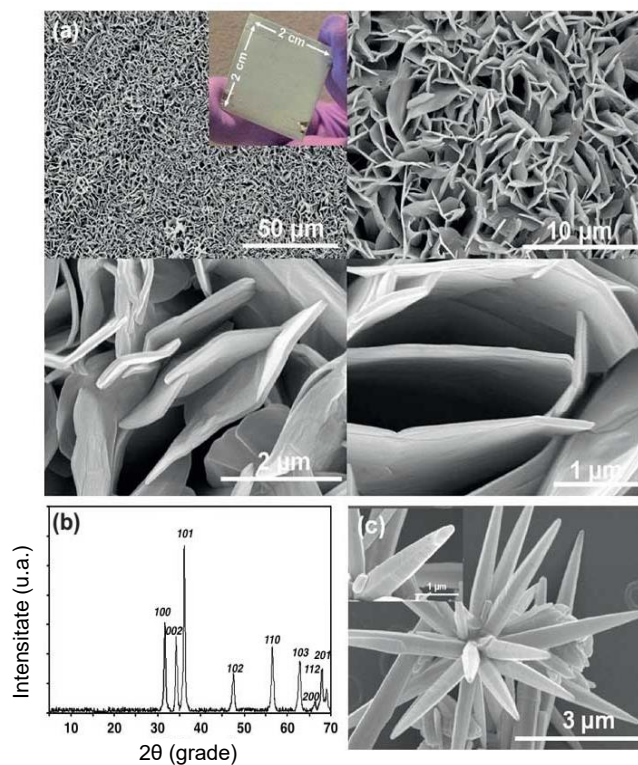


Fig. 1.17. Imagini SEM (a) și foto (probă 2 x 2 cm) (a,c) și difractograma de raze X (b) ale probei ZnO cu structura HDL [1.58]

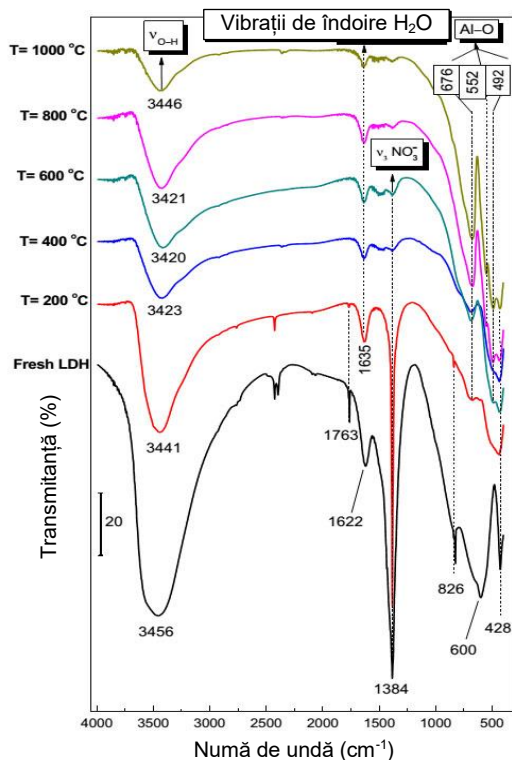


Fig. 1.18. Spectrele FT-IR ale straturilor HDL șablon și Zn-Al-NO₃ calcinat la diferite temperaturi [1.59]

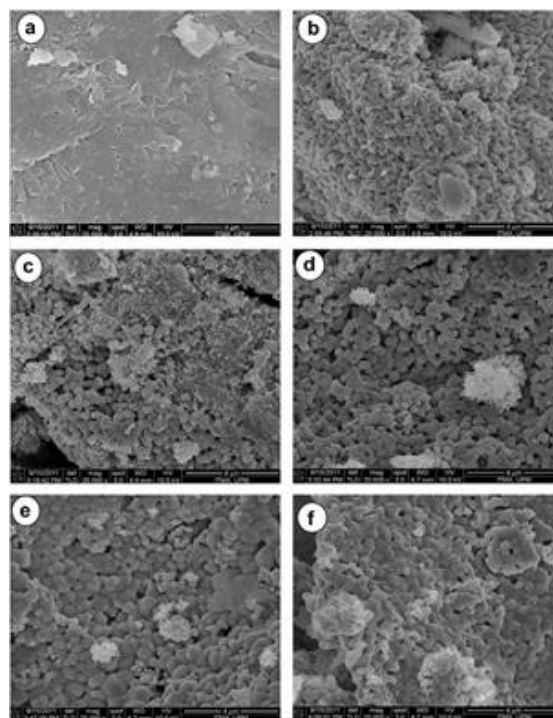


Fig. 1.19. Imagini SEM ale straturilor HDL șablon și Zn-Al-NO₃ calcinat la diferite temperaturi (a) 200 °C (b); 400 °C (c); 600 °C (d); 800 °C (e); 1000 °C (f) [1.59]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

În Tabelul 1.1 sunt prezentate valorile de pH pentru precipitarea hidroxizilor celor mai comune metale care formează HDL-uri. Mahjoubi și colaboratorii [1.61] au propus în 2015 prepararea de compuși Zn-Al-HDL intercalați cu CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- sau SO_4^{2-} prin metoda coprecipitării.

Tabelul 1.1. Valori ale pH-ului soluției utilizate pentru precipitarea unor hidroxizi de M^{2+} și M^{3+} [1.62]

Cation	pH la 10^{-2} [1.M ⁿ⁺]	pH la 10^{-4} [1.M]	pH-ul la care -OH se dizolvă
Al ³⁺	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr ³⁺	5,0	9,5	12,5
Cu ²⁺	5,0	6,5	
Zn ²⁺	6,5	8,0	14
Ni ²⁺	7,0	8,5	
Fe ²⁺	7,5	9,0	
Co ²⁺	7,5	9,0	
Mn ²⁺	8,5	10,0	

Prezența anionilor în structura hidrotalcitului a fost confirmată prin spectroscopia în infraroșu. Acești compuși au fost studiați pentru proprietăți fotocatalitice în corelație cu proprietățile structurale ale HDL. S-au pus în evidență capacități de adsorbție excepționale ale acestor materiale, indicându-se faptul că acestea pot fi utilizate ca adsorbanți cu spectru larg pentru îndepărtarea coloranților din apele reziduale [1.61].

Prin metoda coprecipitării au fost preparate plachete de Zn-Al HDL acoperite cu Ag [1.60] (Fig. 1.20), studiate pentru a fi utilizate ca electrozi în baterii electrochimice (Fig. 1.24).

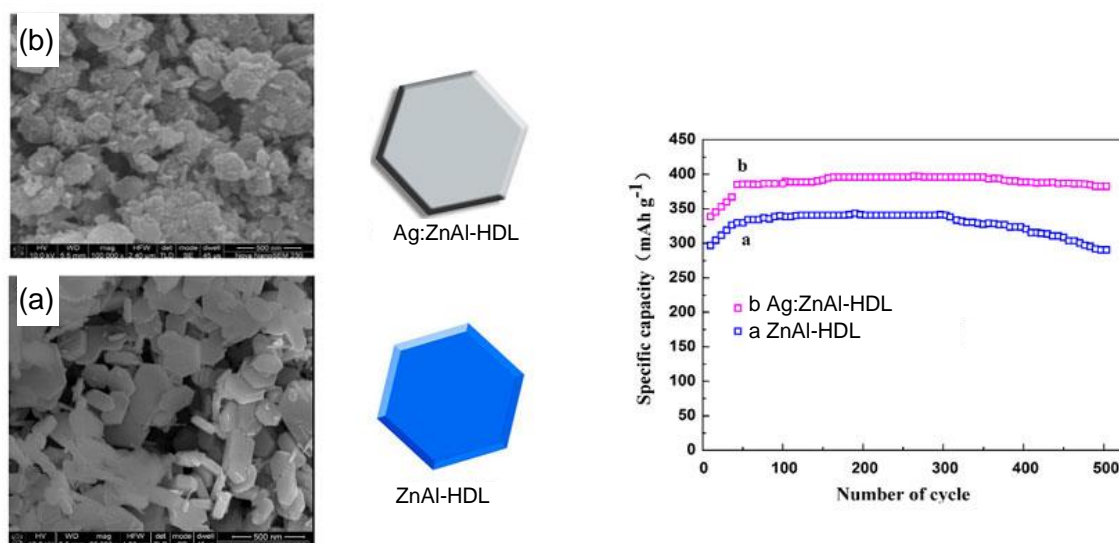


Fig. 1.20. Corelația dintre morfologia plachetelor de ZnAl-HDL (a) și Ag:ZnAl-HDL (b) și variația capacității specifice măsurată în baterii electrochimice între 0-500 de cicluri de funcționare [1.60]

Plachetele de Zn-Al HDL au arătat o capacitate mare de descărcare, bună capacitate de încărcare-descărcare și o stabilitate excelentă a ciclurilor de încărcare/ descărcare a acumulatorului. După 500 de cicluri, capacitatea de retenție a bateriei crește de la 83% la 98%.

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***• Metoda precipitării la supersaturație scăzută**

Principiul metodei la supersaturație scăzută se realizează prin adăugarea lentă de soluții ce conțin săruri metalice di- și trivalente, în proporții cunoscute, într-un reactor ce conține o soluție apoasă a anionului dorit. Cea de-a doua soluție conține substanțe bazice într-o anumită proporție, astfel încât să se mențină constant pH-ul care să conducă la co-precipitarea celor două săruri metalice [1.54].

Anionul ce urmează a fi introdus trebuie să aibă afinitate pentru straturile de HDL, iar prezența acestuia trebuie să fie în exces. În caz contrar, sărurile metalice ce conțin deja anioni pot intra în competiție. Ca o consecință, azotații și clorurile sunt frecvent utilizate deoarece manifestă selectivitate scăzută pentru structurile HDL [1.54]. HDL-urile au afinitate crescută pentru anionii de carbonat. Dacă acesta este anionul țintă, reacțiile sunt, în general, efectuate sub atmosferă de N_2 . Prin aceasta se evită absorbția CO_2 din atmosferă, care ar putea genera ioni carbonat *in situ* [1.51].

Pentru un mai bun control al procesului de coprecipitare se monitorizează valoarea pH-ului, manual sau prin utilizarea unui dispozitiv automat de titrare, a raportului de concentrații ale sărurilor metalice adăugate [1.54].

Un avantaj major al acestei metode este reprezentat de condițiile de supersaturație scăzută care, de obicei, conduc la obținerea de precipitate cu cristalinitate mult mai crescută decât cele obținute în condiții de supersaturație crescută [1.51].

Studiile realizate de Abderrazek et al. [1.63] și Seftel et al. [1.64] au utilizat metoda supersaturației scăzute pentru sinteza de compuși HDL care conțin Zn^{2+} și Al^{3+} cu raport cationic de 1:4 și anionic CO_3^{2-} . Atât produșii calcinați cât și cei necalcinați au fost testați pentru proprietăți fotocatalitice [1.64].

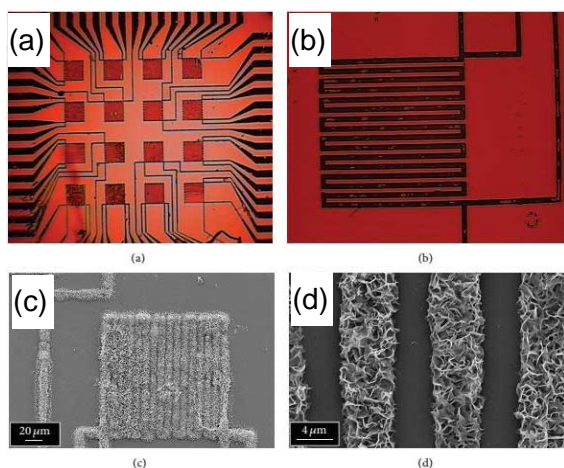
S-a pus în evidență faptul că prezența anionilor ca CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- au un efect relativ scăzut asupra procesului fotocatalitic, determinând o reducere a ratei de decolorare după 1 oră. În schimb, prezența anionului de SO_4^{2-} intensifică reacția, având un randament de decolorare crescut, ca urmare a iradierii timp de o oră [1.63].

1.2.3. Aplicații

În ultimii ani, materialele HDL au fost tot mai intens folosite, captând atenția cercetătorilor din diferite domenii de studii. Compușii de tip HDL sunt folosiți ca template în obținerea de structuri supramoleculare funcționale cu aplicații în cataliză, procese de separare, celule fotochimice, sau chiar în transportul de medicamente [1.65;1.66]. Interesul privind obținerea de materiale noi pe bază de compuși HDL este crescut.

• **Micrezistori.** În studiul lor despre proprietățile optice, termice și dielectrice ale unor pulberi de ZnAl (4:1) HDL, Ahmed și colegii [1.67] au sintetizat prin metoda coprecipitării o structură de tipul Zn–Al– NO_3 –HDL care s-a păstrat bine la temperaturi sub 175°C. Probele calcinate la temperaturi de 200°C colapsează, formându-se o nouă fază dominată de ZnO. Pe măsura creșterii temperaturii, au constatat că descompunerea s-a desfășurat în 3 etape ce pot fi atribuite: pierderii de apă (32-175°C), dehidroxilării straturilor de tip bruscită (175-230°C) și descompunerii ionilor de nitrat dintre straturi (230-460°C) [1.67].

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D



De asemenea, Scarpellini și colaboratorii [1.68] au utilizat filmele HDL pentru obținerea unui microrezistor paternat pe substrat de sticlă (Fig. 1.21). Au studiat rezistivitatea electrică a microrezistorului în funcție de durata de sinteza a stratului ZnAl-HDL. Nanoplachetele ZnAl-HDL cresc perpendicular pe substrat, ceea ce conduce la o dispunere perpendiculară a straturilor anionice găzduite în spațiul interlamelar.

Fig.1.21. Imagini de microscopie optică (a-b) și microscopie electronică SEM (c-d) ale unui microrezistor micropaternat pe substrat de sticlă, conținând filme subțiri HDL cu grosime de 300 nm [1.68]

• **Baterii/celule pe baza de structuri Zn/Ni-HDL**

Liu și colegii [1.69] au investigat influența temperaturilor de sinteză a materialelor **Zn/Ni-HDL** asupra performanțelor lor electrochimice, atunci când sunt utilizate ca material electrod în fabricarea acumulatorilor electrochimici. Probele HDL calcinate au fost utilizate ca materiale active/ anod pentru acumulatori Zn-Ni, probele calcinate la temperatura de 500°C au prezentat capacități specifice de descărcare superioare, o îmbunătățire a stabilității ciclurilor de încărcare-descărcare și performanțele electrochimice mai bune în comparație cu ZnO disponibil comercial [1.69].

Xinming Fan și colaboratorii [1.70] au propus un nou material anodic pentru celulele secundare Zn-Ni sub formă de pulbere de HDL de tip Zn-Al-La-CO₃. Hidrotalcitele obținute sunt puternic cristalizate cu o structură hexagonală (Fig. 1.22a). Celulele Zn:Al:La HDL cu raport molar de 3:0,8:0,2 au o capacitate specifică de 297 mAhg⁻¹ cu o rată de retenție de 79% după un număr de 400 de cicluri. Curbele de voltametrie ciclică prezintă o bună reversibilitate iar curbele Tafel indică un potențial pozitiv de coroziune (Fig. 1.22b) [1.60].

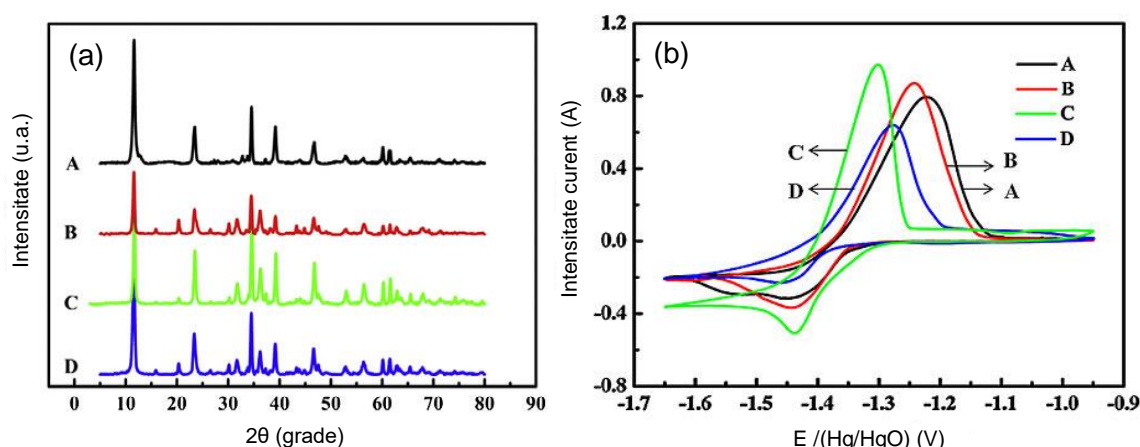


Fig. 1.22. Difractograma de raze X (a) și curbele de voltametrie ciclică (b) ale hidrotalcitului de Zn-Al și Zn-Al-La cu diferite rapoarte molare Zn/Al/La: 3/1/0 (A), 3/0,9/0,1 (B), 3/0,8/0,2 (C) și 3/0,6/0,4 (D) [1.60]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Huang și colaboratorii [1.71] au evaluat pulberea de Zn-Al HDL și oxid dublu lamelar (ODL) ca material anodic pentru baterii Zn/Ni (Fig. 1.23). Aceștia au preparat pulbere de Zn-Al HDL prin metoda hidrotermală utilizând ca precursori nitrați de Zn și de Al cu un raport molar de 3:1 într-o soluție apoasă, pH-ul soluției fiind menținut la valoarea 10 prin adăugarea unei soluții alcaline formată din Na_2CO_3 și NaOH. Pentru a obține Zn-Al ODL, pulberea sintetizată a fost supusă unui tratament de calcinare în atmosferă obișnuită.

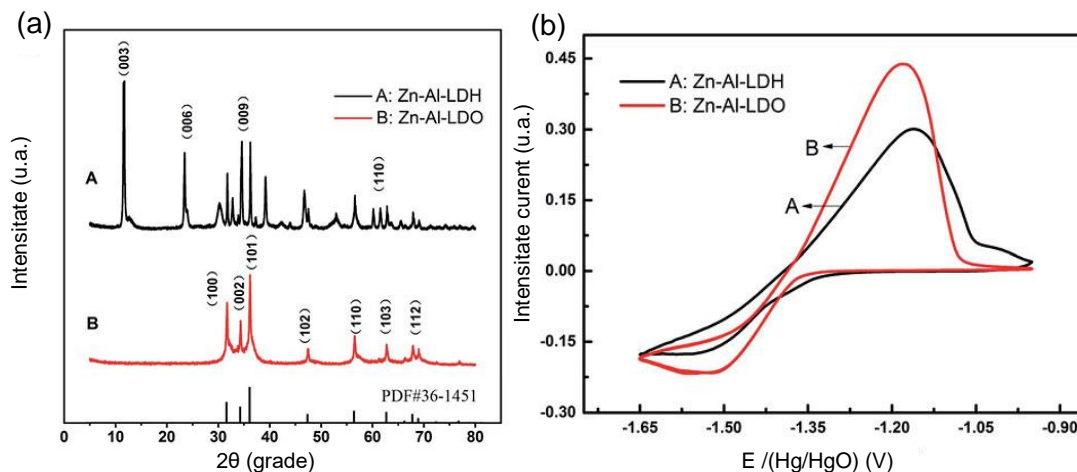
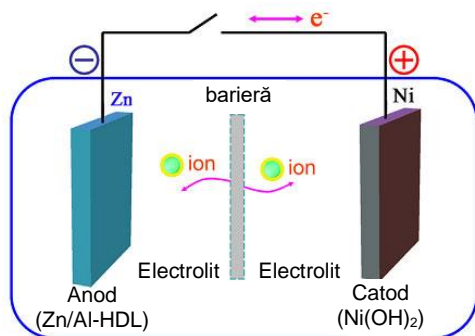


Fig. 1.23. Difractograma de raze X a filmelor ZnAl-HDL și ZnAl-ODL (a) voltamogramele ciclice pentru electrozii de ZnAl-HDL și ZnAl-ODL (b) [1.71]



Comparând bateriile la care s-a utilizat Zn-Al HDL (Fig. 1.24) sau Zn-Al ODL, cele din urmă posedă capacitate mai mare de descărcare și un ciclu mai îndelungat de viață. După 1000 de cicluri, capacitatea de descărcare este de aproximativ 460 mAhg^{-1} [1.71].

Fig. 1.24. Reprezentarea schematică a unei baterii de Ni-Zn [1.60]

Yang și colaboratorii [1.60] au preparat Zn-Al HDL, prin metoda coprecipitării, pornind de la o soluție alcalină de Na_2CO_3 și soluție de săruri $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ cu un raport molar de 4:1, la temperatură de 65°C .

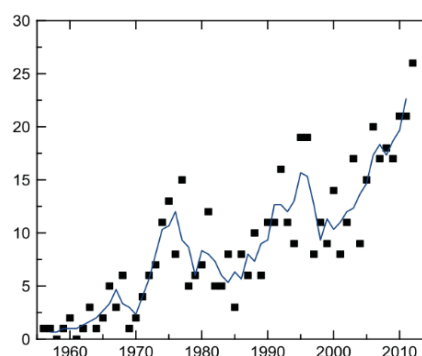
• **Produse farmaceutice utilizare pentru livrarea medicamentelor.** În ultimii ani, s-a pus accent pe intercalarea în structuri de tip HDL-uri a biomoleculelor sau produselor farmaceutice, cum sunt aminoacizii, vitaminele și altele [1.51]. Compușii de tip HDL sunt biocompatibili și sunt folosiți în diferite aplicații în farmacie, cum ar fi: utilizarea lor ca antiacide, ori ca ingrediente ce stau la baza medicamentelor ce conțin nifedipină. Sunt frecvent utilizate în stabilizarea compoziției unui produs farmaceutic și în prepararea sărurilor de Mg-Al pentru medicamente precum analgezice, anti-inflamatorii ori antipiretice [1.51].

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

1.3. Materiale pe bază de Cul

Iodura de cupru (Cul) este un semiconductor de tip- p cu valoarea benzii interzise de 3,1 eV, acesta intrând în atenția cercetătorilor în ultimii ani ca un potențial semiconductor tip- p , conductor de purtători de sarcini pozitivi (goluri), pentru celule solare [1.72]. Iodura de cupru este un compus anorganic, utilizat precum catalizator în anumite sinteze organice [1.73]. Recent, Grundmann și colaboratorii au readus în atenția cercetătorilor aceste materiale pe bază de Cul, demonstrând proprietăți de semiconductor de tip- p în noi aplicații [1.73]. Numărul de publicații în domeniile de fizică și știința materialelor referitor la filmele de Cul din baza de date Thomson Reuters Web of Science (Fig. 1.25), indică o tendință de creștere exponențială, linia albastră indicând media a trei ani [1.73].

Fig. 1.25. Numărul de publicații referitoare filmelor Cul de-a lungul anilor [1.73]



1.3.1. Aspecte morfologice, structurale și proprietăți

Cul este un solid insolubil în apă, care în funcție de temperatură poate exista în trei faze cristaline: α , β , γ (Fig. 1.26) [1.58-1.74]. Până la 350°C la presiune atmosferică, Cul există în faza γ cu structură cubică și comportament de semiconductor de tip- p , având o valoare a benzii interzise de 3,1 eV. Între 350-392°C există în fază β cu structură de tip hexagonal și se comportă ca un conductor ionic, iar la temperaturi mai mari de 392°C adoptă faza α cu structură cubică și punctul de topire la 606°C [1.74].

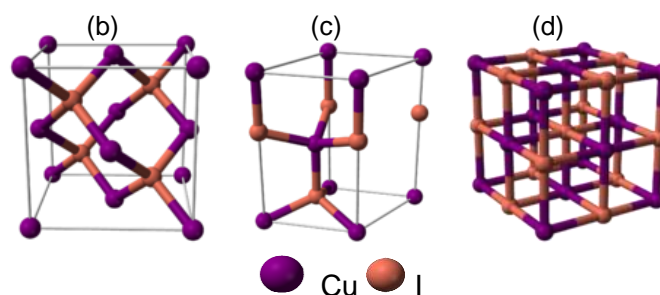
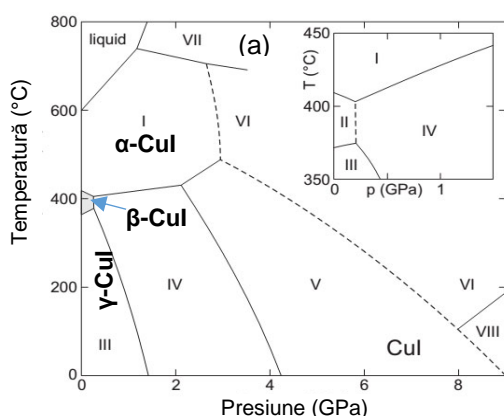


Fig. 1.26. Diagrama de faze (a) [1.73] și structurile cristaline ale Cul: γ -Cul (b), β -Cul (c) și α -Cul (d) [1.75]

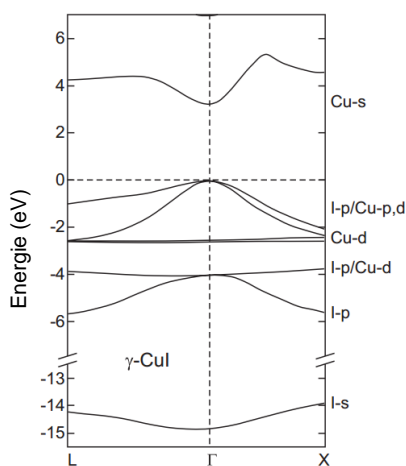
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig.1.27. Structura cristalină tip blendă a Cul și principalii orbitali ce contribuie la crearea benzilor electronice [1.73]

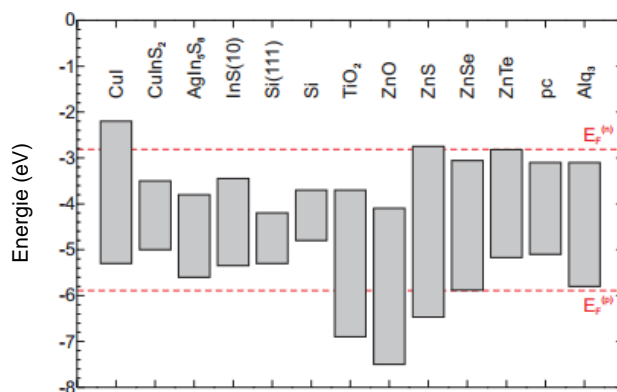


Fig.1.28. Structura calculată a benzilor γ -Cul [1.73]

Faza γ -Cul (structură cubică/blendă) are comportament de semiconductor de tip- p , iar faza β -Cul (structură hexagonală/wurtzită) este conductor ionic. Semiconductivitatea de tip- p a fazei γ -Cul este datorată defectelor native reprezentate de vacanțele de Cu cu comportament de acceptor, iar conducția ionică a fazei β -Cul se datorează mobilității atomilor de Cu la temperaturi ridicate [1.73].

Conductivitatea electrică a Cul în fază γ este caracteristică unui semiconductor de tip- p , iar datorită transportului în bandă, defectul nativ predominant fiind valența atomului de Cu, rezultând un comportament de acceptor (Figuri 1.27-1.28). Conducția ionică la temperatură mare se datorează mobilității atomilor de Cu [1.73].

1.3.2. Metode de sinteză din soluție

• Sinteza de monocristale Cul

Creșterea de monocristale din Cul cu structură de tip blendă direct din topitură este imposibilă din cauza naturii multifazice [1.73]. Astfel că, cercetătorii au experimentat mai multe metode de creștere a cristalelor din Cul. În 1968, Goto și cercetătorii [1.76] au obținut cristale cu volume de 9 mm^3 , prin metoda de sublimare însă această metodă aduce o mare densitate de defecte la împachetare. Mai târziu, în anul 1982, Schwab și colaboratorii [1.77] au obținut cristale cu dimensiuni de $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ printr-o metodă hidrotermală (Fig. 1.29). Cristale cu volum mai mare de 1 cm^3 au fost obținute de către Schwab folosind o metodă în flux [1.77].

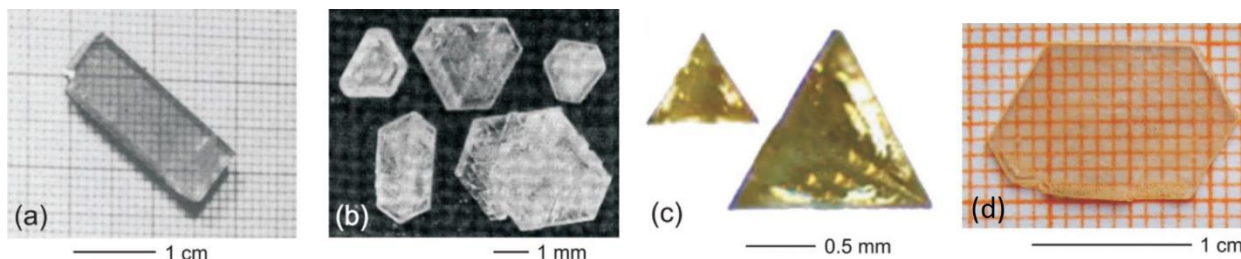
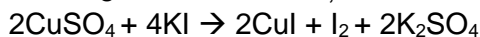


Fig. 1.29. Cristale de Cul preparate prin metoda fluxului (a), metoda pe bază de gel (b), metoda de decomplexare a gelului (c), cristale de Cul crescute prin metoda hidrotermală tăiate și polizate (d) [1.73]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

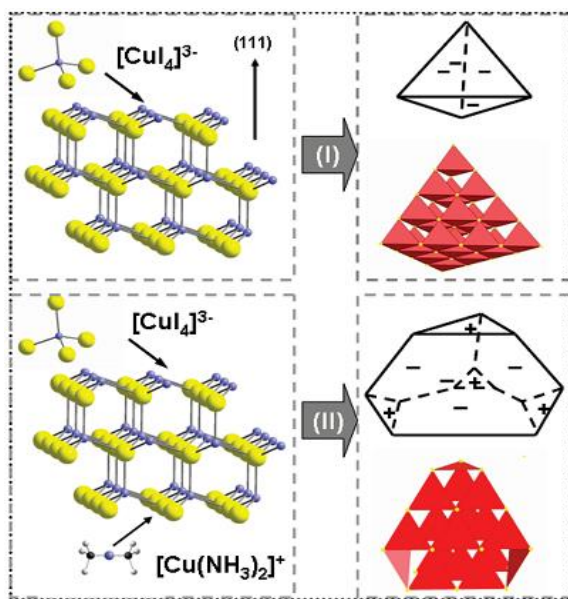
O metodă de cristalizare pe bază de gel, conform reacției:



a dus la obținerea cristalelor CuI de până la $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ după o perioadă de creștere de o lună [1.73]. Metode pe bază de gel au fost utilizate în perioada 1968-2006 de către diverși cercetători, obținând astfel cristale triunghiulare de dimensiuni milimetrice, cele mai mari fiind obținute odată cu descreșterea concentrației soluției precursorare. Utilizând această metodă, Heremans și Wuensch [1.78] au reușit să obțină în anul 1993 cristale dendritice. Mai târziu, în anul 2006, Zhang et al. reușesc să obțină cristale octaedrice de CuI cu grosimi de câțiva micrometri [1.79].

Începând din anul 2012 studiile sunt din ce în ce mai numeroase raportându-se obținerea de particule cu forme tetraedrice regulate cu dimensiuni de $1,1\text{-}1,2 \text{ }\mu\text{m}$ [1.80]. Gu et al. [1.81] au realizat în 2010 un experiment cu scopul de a obține monocristalele din CuI cu dimensiuni de până la $7,5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$, prin evaporare lentă utilizând acetonitril. Acest studiu a fost perfecționat în anul 2013 de către Gao și cercetătorii [1.82].

Într-un studiu condus de Chen și alții [1.83] a fost obținut un cristal macroscopic de γ -CuI printr-un proces hidrotermal, folosind un mineralizator compozit ($\text{NH}_4\text{I} + \text{KI}$). Adăugarea NH_4I generează cationi de Cu $(\text{NH}_3)_2^+$ care accelerează creșterea planului polar negativ, evitând dispariția acestuia. Astfel, plachete de CuI cu dimensiuni $15 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ au fost obținute după o creștere de 20 zile [1.83]. Acestea au fost procesate (tăiate și lustruite) în substraturi de tip vafă, cu următoarele proprietăți: concentrația gurilor, n , de $4,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ și mobilitate Hall, μ , de $43,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la temperatura camerei [1.83].



Metoda hidrotermală, utilizând un mineralizator tradițional (de ex. KI sau HI), conduce la producerea de specii $[\text{CuI}_4]^{3-}$ în soluție, cu creșterea cristalelor de formă piramidal trigonală (Fig. 1.30), conform reacțiilor (1.7-1.10) [1.83]:

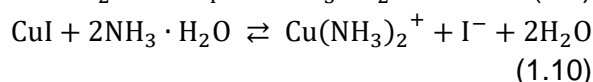
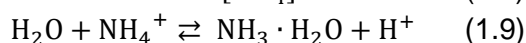
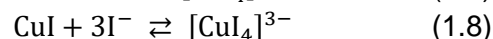
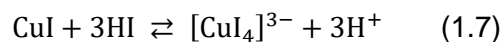


Fig. 1.30. Strategia de creștere și proprietățile fizice ale cristalului CuI de tip-p: metoda clasică și metodă hidrotermală propusă de D. Chen. [1.83]

În anul 2014, Lv et al. [1.84] îmbunătățesc această metodă hidrotermală crescând perioada de sinteză la 14 zile și reducând temperatura de la 55°C la 45°C . Această metodă a condus la obținerea de cristale de CuI cu fețe bine definite, în formă triunghiulară cu lungime a laturii mai mari de 15 mm. Cristalele obținute prezintă bună conductivitate de tip-p cu mobilitatea purtătorilor de sarcină de $12,81 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ și transmitanță mai mare de 80%. Studiul demonstrează creșterea din soluții apoase de monocristale de calitate superioară insolubile în apă și cu dimensiuni mari [1.84].

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

În tabelul 1.2 sunt prezentate cele mai recente valori raportate pentru parametrii structurali și electrici ai nanomaterialelor CuI.

Tabelul 1.2. Caracteristici structurale și electrice ale unui mono-cristal de CuI comparativ cu ale altor materiale semiconductoare tip-p [1.109]

Material	Formă	E_g [1.eV]	n_h [1.cm ⁻³]	μ [1.cm ² ·V ⁻¹ s ⁻¹]	Temp. de creștere	Referințe
γ -CuI	poli film	3,1	$8,6 \times 10^{19}$	2,4	25	[1.109]
γ -CuI	poli film	3,1	$9,2 \times 10^{17}$	9,0	150	[1.109]
γ -CuI	mono cristal	3,1	$4,3 \times 10^{16}$	43,9	150-180	[1.83]
γ -CuI	mono cristal	3,1	$4,08 \times 10^{16}$	12,81	60	[1.84]
CuAlO ₂	poli film	3,5	$1,3 \times 10^{17}$	10,4	700	[1.85]
SrCu ₂ O ₂	poli film	3,3	$6,1 \times 10^{17}$	0,46	300	[1.86]
LaCuOSe	epi film	3,2	$1,9 \times 10^{19}$	8,0	1000	[1.87]
ZnO:As	poli film	3,4	$9,9 \times 10^{16}$	6,1	400	[1.88]
GaN:Mg	epi film	3,4	$1,8 \times 10^{18}$	11,5	585	[1.89]

Având în vedere progresul cu care se formează monocristalele din soluții în general și din cele suprasaturate în special, în literatură se preconizează creșterea de monocristale suficient de mari pentru a putea fi utilizate ca substrat pentru dispozitive electronice, asemănător substanțelor utilizate în prezent [1.73].

- **Filme subțiri de CuI**

Pentru fabricarea filmelor subțiri de CuI pot fi utilizate diverse metode. Primul studiu condus în 1907 de către Bädcker și colaboratorii [1.90] descrie obținerea unui film subțire de CuI prin reacția chimică cu vapori din iod. Filmele de Cu metalic s-au transformat complet în filme transparente de iodură de cupru, cu o grosime de 100 nm. În 1909, a fost realizată iodurarea cu soluții organice pe bază de iod [1.91]. Filmele obținute au demonstrat rezistivitate redusă cuprinsă între $4,56 \cdot 10^{-2}$ și $1,06 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$, respectiv conductivitate de $9,4 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Utilizându-se solvenți organici în diferite concentrații, conductivitatea filmului obținut descrește odată cu reducerea presiunii parțiale a iodului [1.90]. Astfel, în America în anul 1972, pentru acest proces de iodurare a filmelor subțiri din cupru pe un substrat flexibil polimeric a fost acordat un brevet. Această abordare a folosit vapori de iod la o temperatură de 120°C [1.90]. În Figura 1.31 se prezintă imagini comparative ale unor filme subțiri din Cu pulverizat sau depus prin evaporare termică pe substrat de sticlă și ale filmelor subțiri de CuI obținute prin iodurare [1.73].

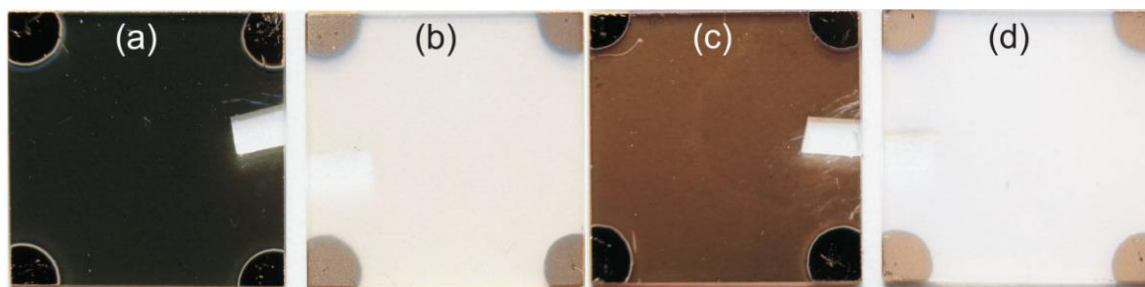
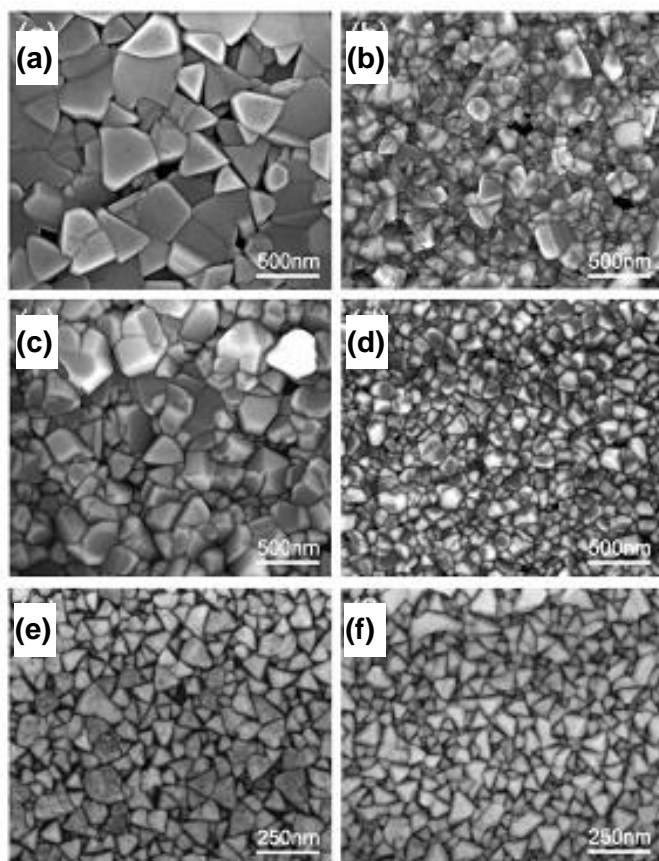


Fig. 1.31. Imagini foto ale unui film subțire de Cu depus prin metoda sputtering pe o suprafață din sticlă la 120°C (a), film subțire de CuI rezultat prin iodizarea filmului de Cu depus pe sticlă (b), film subțire de Cu depus prin evaporare termică pe sticlă (c) și film subțire de CuI rezultat prin iodizarea filmului de Cu (pe sticlă) (d) [1.73]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D



În Figura 1.32 se prezintă imaginile SEM ale filmelor CuI obținute prin iodurare ilustrate în Figura 1.31. Se observă grăunți cu orientări diferite și dimensiuni cuprinse în intervalul 0,1-1 μm . În afară de grăunții cu morfologie triunghiulară și orientare cristalografică în direcția (111), se observă și cristale cu alte orientări [1.73].

Fig. 1.32. Imagini SEM ale filmelor CuI preparate pe substrat de sticlă (a, c, e) și pe substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ acoperit cu ZnO (b, d, f). Filme CuI obținute prin iodizarea cu vapori de iod a unor filme subțiri de cupru depuse prin pulverizare termică în vid (a, b) și evaporare termică în vid (c, d). Filme subțiri de CuI obținut prin evaporare termică în vid (e, f) [1.73]

Prin microscopia de forță atomică (AFM), pe o suprafață de $10 \times 5 \mu\text{m}^2$, au fost măsurate valori ale rugozității de aproximativ 37 nm (33 nm) pentru filmele CuI obținute prin iodurarea filmelor de Cu evaporate (pulverizate) pe sticlă (Corning 1737). Pentru filmele CuI rezultate din iodurarea filmelor de Cu evaporate (pulverizate) pe ZnO (001)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 1.32), rugozitatea suprafeței *rms* este redusă la 15 nm (27 nm) [1.73].

Prin metoda evaporării termice în vid a pulberii de CuI s-au obținut filme subțiri de CuI pe sticlă (Corning 1737) și ZnO (substraturi neîncălzite). În Fig. 1.33a se ilustrează aspectul optic al filmelor subțiri de CuI depuse pe substrat de sticlă. Dimensiunea grăunților de CuI evaporat pe sticlă variază în intervalul 30 - 100 nm. Rugozitatea suprafeței filmului depus prin evaporare termică în vid a pulberii de CuI este mult mai mică decât pentru filmele CuI obținute prin iodurarea filmului de Cu, de aproximativ 2 nm [1.73]. Aceasta este în concordanță cu transparența ridicată (Fig. 1.33), comparativ cu cea a filmelor de Cu iodurate, în mare parte datorită împrăștierii reduse a difuziei. Pentru straturi CuI evaporate termic pe un film subțire de ZnO (001) pe Al_2O_3 (Fig. 1.32b), rugozitatea *rms* determinată cu AFM este de asemenea mică, de aproximativ 6 nm.

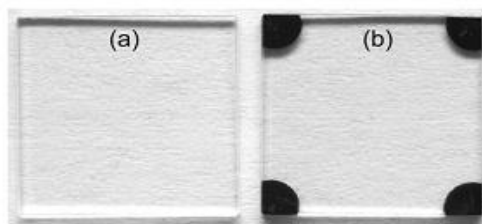


Fig. 1.33. Imagini optice comparative ale unui substrat din sticlă ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ Corning 1737) (a) și filmului subțire de CuI (grosime 145 nm) evaporat termic pe substratul de sticlă (b) [1.73]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

S-a observat că oxigenul inhibă creșterea grăunților filmelor subțiri pe bază de CuI [1.92]. Cinetica reacției de iodurare a filmului de Cu cu vapori de iod a fost analizată de către Shiojiri [1.93]. Sub 150°C, iodurarea filmelor de Cu urmează o lege parabolică cu o energie de activare de 16,3 kJ mol⁻¹, în timp ce la temperaturi peste 150°C, cinetica procesului de iodurare este descrisă de o relație liniară iar viteza de iodurare scade odată cu creșterea temperaturii [1.93]. S-au realizat studii de dopare cu Cd și Ag a filmului CuI pentru obținerea de faze cu conductivitate ionică crescută prin modificarea compoziției chimice [1.94] [1.73].

Proprietățile catalitice ale CuI sunt dependente de structura acestuia, adică de densitatea iodizării [1.95;1.96]. Creșterea CuI pe suprafața filmului de Cu puternic orientat conduce la filme foarte orientate. Astfel, pe cristale de Cu (111), filmul CuI are, de asemenea, orientare (111), iar pe cristale Cu cu orientare (001), filmul CuI afișează orientarea (110). Primele stadii ale formării CuI prin expunerea suprafeței filmului de Cu cu orientări (001) și (110) la vaporii de iod au fost investigate utilizând metode fizice asupra suprafeței, în special microscopia de scanare prin efect tunel (STM) [1.95, 1.96].

Filmele compacte de CuI au fost obținute prin depunerea cu laser pulsant (PLD) în anul 2002 [1.97]. Depunerea prin laser pulsatoriu a fost utilizată de către Sirimanne și Rusop [1.97, 1.98] pentru fabricarea filmelor subțiri utilizând ca precursor un pelet CuI. Filmele subțiri CuI cu orientare (111) au fost obținute la temperatura camerei pe substraturi de cuarț și siliciu. Filme subțiri de CuI cu orientare puternică pe direcția (111) au fost depuse pe suport de sticlă utilizând PLD la temperatura camerei, presiunea de 2,5 · 10⁻³ Pa și temperatura de 300°C. În acest studiu, toate probele obținute au inclus urme de I₂O₅.

Tanaka și colaboratorii [1.99] au obținut filmele subțiri CuI la 200°C printr-o metodă de pulverizare în regim magnetron. Filmele subțiri epitaxiale de γ-CuI (compoziție 1:1 Cu/I) au fost preparate în condiții optimizate (temperatura substratului de aproximativ 100°C, presiunea parțială a iodului în intervalul 5 × 10⁻⁵-10⁻⁴ mbar) pe monocristalele (CuI [1.001] || NaCl [1.001]), utilizând NaCl (001), prin pulverizare reactivă [1.99]. Filme subțiri de CuI au fost crescute pe substraturi de (001) Al₂O₃, cuarț și (001) NaCl utilizând metoda evaporării în vid [1.99].

Studierea efectului temperaturii substratului (90, 120, 140 și 200°C) asupra proprietăților filmelor CuI depuse prin metoda evaporării termice în vid, au pus în evidență faptul că, la temperatura

de 120°C, se obțin proprietăți optime electrice și optice ale filmelor, și anume valori de 1,0 × 10⁻² Ωcm pentru rezistivitate, 3,0 × 10¹⁹ cm⁻³ pentru concentrația purtătorilor de sarcină (goluri) și o valoare a mobilității de 25 cm²v⁻¹s⁻¹ [1.100].

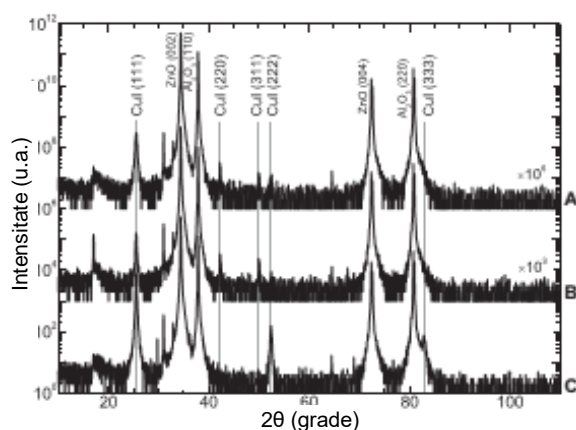


Fig. 1.34. Difractograme de raze X a filmelor subțiri de CuI obținute prin iodizarea cu vapori de iod a unor filme subțiri de cupru depuse prin pulverizare termică în vid (A) și evaporare termică în vid (B). Film subțire de CuI obținut prin evaporare termică în vid (C). Toate acestea au fost depuse pe substrat de a-Al₂O₃ acoperit prin depunere laser pulsant cu strat de ZnO [1.73]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

Filmele de CuI au fost depuse pe sticlă prin metoda imersiei folosind o soluție precursoră de CuI în acetonitril și uscarea în azot anhidru încălzit. S-a obținut filmul subțire cu un singur strat cu o grosime de aproximativ 10 μm . Grosimea filmului poate fi crescută prin repetarea procesului [1.101]. Formarea filmelor de CuI a fost realizată și prin dispersarea soluției de CuI în acetonitril și uscarea pe o placă fierbinte [1.101]. Altă rută chimică din soluție utilizată pentru fabricarea filmelor subțiri de CuI a fost metoda electrochimică. Filmele de γ -CuI au fost depuse pe sticla acoperită cu film de oxid de staniu dopat cu indiu (ITO) printr-un procedeu electrochimic având la bază reducerea unui complex de Cu(II) cu sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic în soluție apoasă la temperatura camerei. Filmele brute astfel obținute constau din grăunți micrometrici puternic orientați (Fig. 1.34) [1.102].

Alte nanostructuri de CuI

Metode de obținere a nanostructurilor de CuI, cum ar fi depunere în incidență razantă (GLAD), a fost utilizată pe un film γ -CuI pentru a sculpta nano-piloni (Fig. 1.35a). Nanocristalitele pot fi sintetizate pe grafit neted atomizat folosind o metodă hibridă electrochimică și chimică, utilizând nanocristale de cupru și Cu_2O ca strat intermediar. Nanocristalele obținute s-au dovedit a fi β -CuI. Nanocristalele de γ -CuI au fost fabricate printr-o metode de depunere fotoelectrochimică, având o etapă intermediară cu formare de Cu_2O (Fig. 1.35b) [1.73; 1.103; 1.104; 1.105].

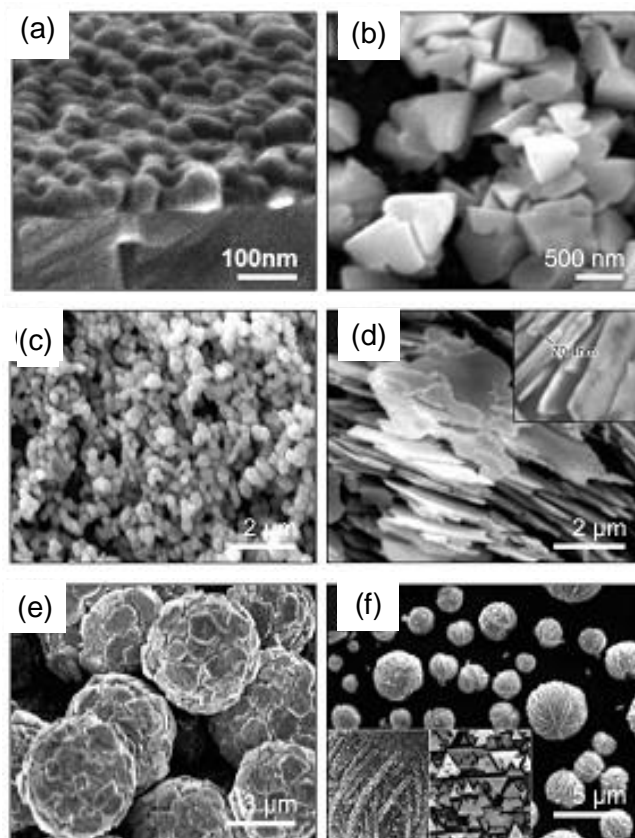


Fig. 1.35. Imagini SEM ale unor nanostructuri de CuI: nanobaghetete obținute prin procesul GLAD (a), nanocristale obținute prin depunere fotoelectrochimică (b), nanocristale precipitate din soluții etanolice (c), nanofoi preparate din soluție cu PEG (d), CuI precipitat din soluții mixte de Triton X-100 și soluție de acetonitril (e) și microsfele de CuI pe substrat de Siliciu (f) [1.73]

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Nanoparticule agregate de Cul de aproximativ 20nm au fost sintetizate la temperatura camerei pe cale chimică utilizând alcool etilic ca solvent (Fig. 1.35c). Nano-fășii monocristaline de γ -Cul au fost preparate în soluție apoasă în prezență de polietilenglicol (PEG) la temperatura camerei (Fig. 1.35d). O varietate de superstructuri au fost formate pe o cale de cristalizare utilizând antisolvent (Fig.1.35 e-f).

Nanosfere de Cul cu diametrul de 280-650 nm au fost fabricate din soluție la temperatură joasă. Temperatura de transformare și punctul de topire al sferei este mai scăzut cu aproximativ 12 și 8°C respectiv, comparativ cu Cul vrac. Prepararea din soluții etanolice de CuSO_4 și KI a nanoparticulelor sferice de Cul cu dimensiune medie mai mică de 50 nm a fost realizată de către Li și col. [1.106]. Nano-cristalitele de Cul (puncte cuantice) în matrice amorfă de aluminoborosilicat de sodiu au fost obținute de Masumoto în anul 1995, cu posibilitatea de modificare a dimensiunii nanocristalelor prin tratament termic [1.107].

1.3.3. Aplicații

Iodura de cupru a intrat în atenția cercetătorilor în ultimii ani ca potențial semiconductor de tip-p, cu purtători de sarcini pozitivi (goluri), pentru celule fotovoltaice. Amalina și colaboratorii [1.108] au studiat obținerea filmelor Cul prin spin-coating și proprietățile electrice și optice ale acestor filme subțiri din Cul în vederea utilizării lor în construcția celulelor solare sensivate cu pigmenți de tip DSSC. Filmele au fost depuse pe substraturi din sticlă la 1000 rpm și tratament termic la 50°C, operațiile fiind repetate de 10, 15, 20, 25 și 30 de ori. S-a studiat efectul concentrației soluției precursorilor (0,05M-0,5M). Filmele au fost depuse cu 10 straturi, tratament termic la 50°C și final la 150°C sau 340°C (Fig. 1.36-1.39) [1.74].

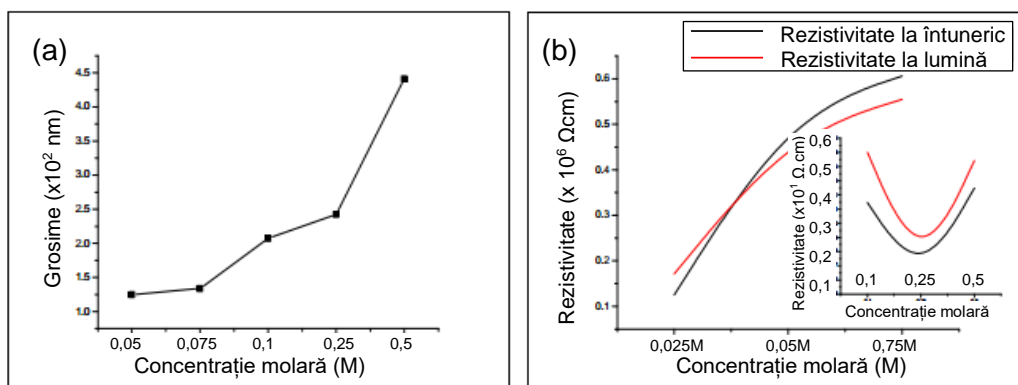


Fig. 1.36. Caracteristicile unor filme subțiri de Cul: grosimea filmelor (a) și rezistivitatea filmelor la întuneric și sub iluminare (b) [1.74]

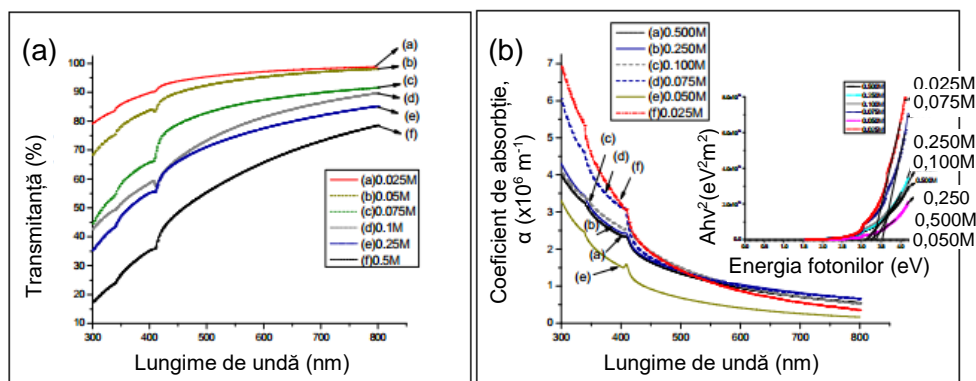


Fig. 1.37. Spectre de transmisie (a) și de absorbție (b) optică ale filmelor subțiri de Cul, depuse din soluții Cul de diferite concentrații molare [1.74]

Aspecte generale privind obținerea din soluție și aplicațiile unor materiale semiconductoare nanostructurate 2D

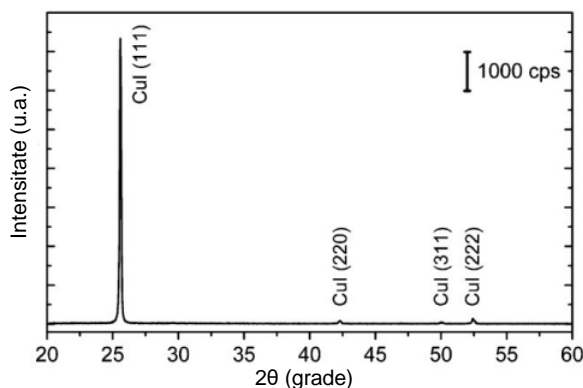


Fig. 1.38. Difractograma de raze X a filmului subțire de CuI tratat termic în atmosferă de Ar la temperatura de 340°C [1.74]

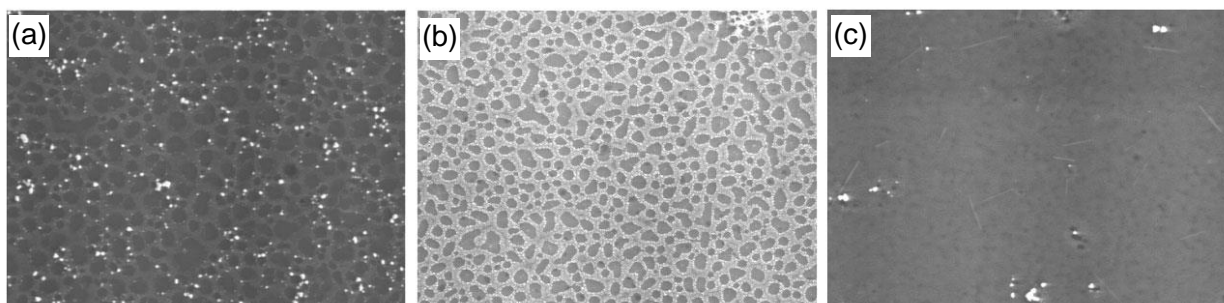


Fig. 1.39. Imagini FE-SEM a filmelor de CuI cu 10 straturi (a), 20 de straturi (b) și 30 de straturi (c) [1.108]

Studiul publicat în 2016 de către Yamada și colaboratorii [1.109] a demonstrat obținerea filmelor transparente de tip γ -CuI cu o bună mobilitate a purtătorilor de sarcină pozitivi, prin reacția chimică a Cu_3N cu iod în stare solidă la 25°C (metodă de iodurare solidă):



Au fost utilizate substraturi de sticlă pe care au fost depuse filme subțiri de Cu_3N (aprox. 20-30 nm) prin metoda de pulverizare cu magnetron de radio frecvență (rf) reactivă, în atmosferă mixtă de Ar și N_2 .

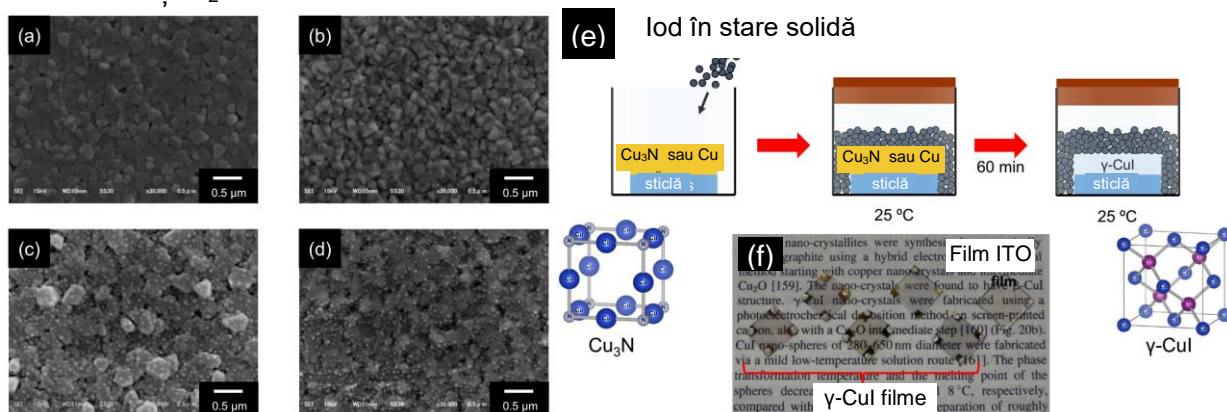


Fig.1.40. Imagini SEM ale filmelor γ -CuI fabricate prin metoda iodizării în stare solidă a filmelor de Cu_3N (a) și Cu (b), precum și prin metoda iodizării în vapori a filmelor de Cu_3N (c) și Cu (d). Etapele metodei de iodizare în stare solidă (e). Imagine fotografică a filmelor transparente de γ -CuI obținute (f) [1.109]

Filmele astfel rezultate prezintă suprafețe mai netede ce au permis obținerea de valori mai ridicate ale transmitanței speculare.

CAPITOLUL 2

METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest capitol sunt prezentate detaliile experimentale privind obținerea prin diverse metode din soluție a materialelor nanostructurate studiate în teză: nanoparticule și filme de ZnO, nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL și filme pe bază de CuI. Sunt prezentate de asemenea echipamentele și tehnicile utilizate pentru caracterizarea morfologică, structurală, termică, opto-electrică și funcțională a nanomaterialelor obținute, precum și a unor dispozitive care conțin aceste nanomateriale.

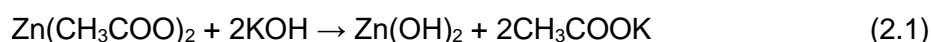
2.1. Obținerea din soluție a materialelor nanostructurate

2.1.1. Sinteza de nanoparticule de ZnO

Pentru obținerea nanoparticulelor de ZnO s-au folosit două metode: metoda sol-gel și metoda hidrotermală asistată de microunde. În prepararea acestor materiale au fost folosiți următorii reactivi: acetat de zinc dihidratat ($\text{Zn}(\text{COOH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de puritate >98%, hidroxid de potasiu (KOH) de puritate 99%, metanol de puritate ≥99%. Toți reactivii utilizați au fost achiziționați de la Sigma Aldrich, fără purificări ulterioare.

Nanoparticule de ZnO au fost preparate prin metoda sol-gel modificată propusă de Costenaro *et al* [2.1], cu următoarele etape:

1. Prepararea soluției precursorare (concentrație 0,16M), realizată prin dizolvarea acetatului de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în izopropanol, cu refluxare la temperatura de 55°C timp de trei ore.
2. Hidroliza precursorului și precipitarea $\text{Zn}(\text{OH})_2$, în prezență de soluție de hidroxid de potasiu (KOH) 0,1M.
3. Precipitarea nanoparticulelor de ZnO, realizată prin adăugarea în picătură a soluției de KOH în soluția de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Soluția rezultată a fost ținută sub refluxare timp de 3 ore, la temperatura de 60°C. Formarea nanoparticulelor de ZnO are loc în două etape, generarea moleculelor de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ urmată de eliminarea apei prin autocondensarea acestora, conform următoarelor ecuații chimice:



4. Separarea nanoparticulelor de ZnO și eliminarea supernatantului din soluția coloidală obținută, s-a realizat prin centrifugare la 9000 rpm (Rotina 420R, Hettich) timp de 5 min, urmată de spălare cu apă distilată și etanol. Uscarea s-a făcut în intervalul de temperatură de 60-90°C în etuvă și redispersarea în etanol utilizând o baie cu ultrasunete (Emmi 20-EMAG).

Sinteza nanoparticulelor de ZnO prin **metoda hidrotermală asistată de microunde** are la bază realizarea încălzirii sistemului reactant prin două mecanisme de conversie a radiației electromagnetice în energie termică, și anume rotația bipolară și conducția ionică, care sunt direct legate de compoziția chimică a amestecului de reacție. Altfel spus, diverși compuși cu compoziție și structură diferite vor absorbi diferit microundele, iar acest comportament permite o

Metodologia cercetării

încălzire selectivă a compușilor din amestecul de reacție [1.32]. În cazul încălzirii cu microunde, se realizează o repartizare mai uniformă a temperaturii în mediul de reacție, în comparație cu încălzirea convențională, ca urmare a disipării căldurii prin fricțiune moleculară și pierdere dielectrică datorată dipolilor unor molecule polare precum H_2O de a se orienta la inversia câmpurilor electrice alternative.

Sinteza nanoparticulelor de ZnO prin metoda hidrotermală asistată de microunde s-a realizat într-un vas Pyrex de 35 mL și cuptorul cu microunde Discovery SP, CEM, folosind soluții de $\text{Zn}(\text{COOH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,16M) și KOH (0,11M), cea de-a doua soluție fiind adăugată sub formă de picături peste prima soluție, direct în vasul de reacție. Sinteza s-a realizat în următoarele condiții experimentale: Puterea de 50-200 W, Temperatură maximă de 60-200°C și durate cuprinse între 30-180 minute. După răcire la temperatura camerei, nanoparticulele au fost separate din soluția mamă și spălate prin centrifugare la 4000 rpm și uscate la 100°C.

2.1.2. Depunerea de filme transparente de ZnO

Pentru obținerea de filme transparente de ZnO a fost utilizată tehnica spin-coating (depunere prin centrifugare), conform schemei prezentate în Figura 2.1, utilizând dispersii de nanoparticulele de ZnO obținute prin metodele prezentate mai sus.

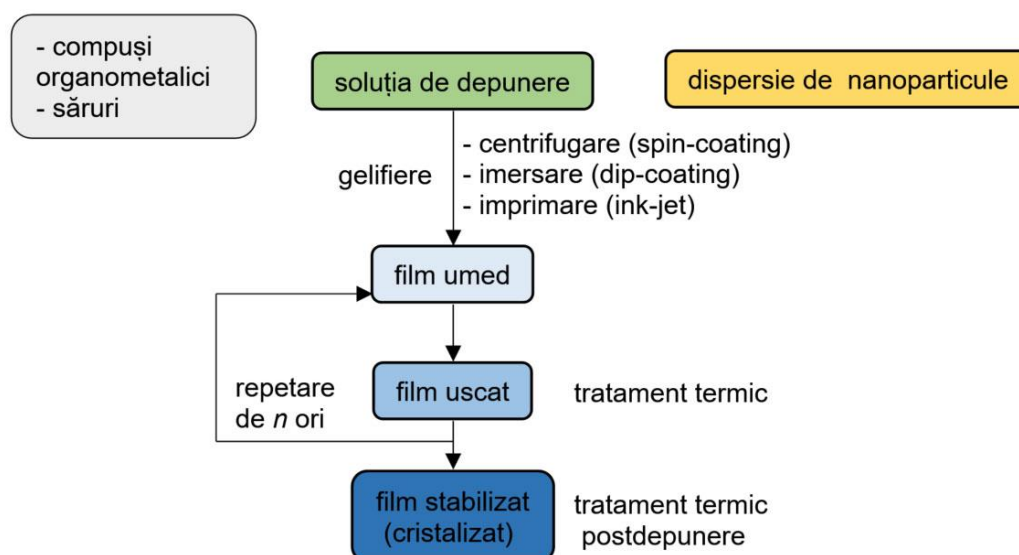


Fig. 2.1 Reprezentarea schematică a etapelor de obținere din soluție a filmelor subțiri

Depunerea s-a realizat pe substraturi transparente de sticlă SodaLima, atent curățate pentru a îndepărta contaminările minerale și organice. Curățarea s-a efectuat într-o baie cu ultrasunete (Bandelin, Sonorex), în etape succesive, utilizând următorii solvenți: acetonă (CH_3COCH_3), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) și apă distilată. La final, substraturile au fost uscate cu jet de aer uscat.

Pentru depunerea filmelor s-a utilizat dispozitivul Spin-Coater (WS-650SZ-8NPP AS/ Laurell, Fig. 2.2). Grosimea filmelor a fost controlată prin variația numărului de straturi depuse (1-3 straturi) și a vitezei de depunere (500 sau 1000 rpm).

Filmele depuse au fost stabilizate prin tratament termic la temperaturi de 120°C sau 180°C.

2.1.3. Creșterea de nanostructuri 2D pe bază de ZnAl-HDL

Obținerea nanostructurilor 2D de ZnAl-HDL s-a realizat prin **metoda de creștere din baie chimică** (metoda **CBD**) la presiune atmosferică cu dispozitive simple (Fig. 2.2), precum și prin metoda hidrotermală utilizând o autoclavă PARR. Prin aceste metode are loc creșterea directă a nanomaterialului 2D pe substratul imersat în soluție, printr-o reacție de precipitare controlată de pH [1.58].

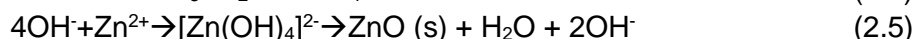
Materialele ZnAl-HDL nanostructurate 2D (nanoplachete, nanofoi, nanopereți) au fost sintetizate pe substraturi de tip carton metalizat ("cardboard") având dimensiuni de 2,5x2,5 cm² fixate pe sticlă (2,5 x 2,5 cm²), cu ajutorul unei benzi adezive Kapton. Au fost utilizate 5 tipuri de substraturi: substrat metalizat cu aluminiu (notat S1) și substraturi pe care s-au aplicat 1-4 straturi de acetat de zinc (notate S2-S5). Pregătirea substraturilor a constat în curățarea cu etanol, uscare cu jet de aer uscat și tratament UV timp de 5 min. Această cercetare constituie o parte a unui studiu confidențial mai amplu cu un partener industrial.

Au fost utilizate cinci tipuri de substraturi, substrat tip carton metalizat (S1) și substraturi carton metalizat peste care au fost aplicate straturi de însămânțare pe bază de acetat de zinc (S2-S5).

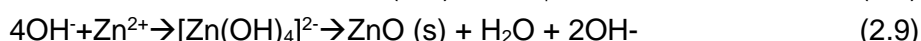
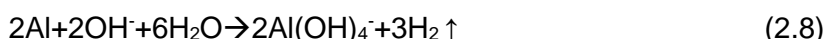
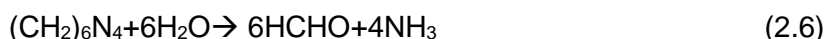
S-au utilizat următorii reactivi (Merck, Germania) fără alte purificări: Zn(NO₃)₂·6 H₂O puritate >99,0%, hexametilentetramină (C₆H₁₂N₄NH₃, HMTA) puritate 99% și apă distilată.

Mecanismul de formare a acestor nanostructuri include următoarele etape:

- **Etapa de nucleație.** Prin descompunerea HMTA se produce NH₃ care în reacție cu apa formează ioni OH⁻. Formarea nucleelor de ZnO rezultă în urma descompunerii unor specii hidroxilice rezultate din reacția ionilor OH⁻ și Zn²⁺, conform reacțiilor [1.58]:

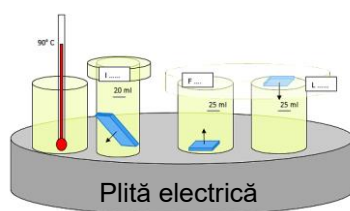


- **Etapa de creștere a cristalelor ZnAl-HDL.** În prezența ionilor OH⁻, ionii Zn²⁺ și Al³⁺ formează concomitent [Zn(OH)₄]²⁻ și [Al(OH)₄]⁻, care conduc la creșterea de structuri dublu lamelare de hidroxid de zinc și aluminiu, conform următoarelor reacții chimice [1.58]:



Concentrația de grupări OH⁻ influențează cantitatea de Al(OH)₄ formată. Formarea fazei de ZnO depinde de concentrația [Zn(OH)₄]²⁻.

S-au efectuat creșteri la diferite concentrații și rapoarte molare ale precursorilor [Zn²⁺]:[HMTA] (0,04M:0,04M, 0,025M:0,025M și 0,025M:0,0125M), diferite durate de creștere (60, 120, 225 min, 17 ore) la temperatura de 90°C. A fost investigat și efectul poziției substratului în vasul de reacție (Fig. 2.2). De asemenea, în cazul anumitor probe pH-ul soluției de creștere a fost ajustat de la valoarea de 6-7 la 10, prin adăos de NH₄OH.

Metodologia cercetării**Fig. 2.2** Modul de poziționare a substratelor în baia de creștere

În Fig. 2.3 sunt prezentate două dintre probele crescute prin metoda CBD.

**Fig. 2.3** Probe ZnAl-HDL crescute prin metoda CBD**2.1.4. Obținerea de filme transparente de Cul**

Pentru obținerea de filme de Cul au fost utilizate două metode:

1. Metoda iodurării constă în expunerea la vapori de iod a unui film subțire de cupru depus în prealabil prin metoda pulverizării termice în vid pe substrat de sticlă.
2. Metoda depunerii directe prin centrifugare a unei soluții de Cul (0,006M) dizolvată în acetonitril. Depunerea s-a făcut pe diferite substraturi (sticlă, siliciu, PET, PEN).

1. Metoda iodurării. În vederea obținerii filmelor de Cul prin metoda iodurării, au fost utilizate filme subțiri de Cu pe substraturi de sticlă corning cu dimensiuni 2 x 2 cm fixate pe interiorul capacului unei plăci Petri. La baza acestei plăci a fost plasată pulberea de I₂ (Fluka, Spania). Placa Petri a fost așezată pe o plită la temperatura de 120°C timp de 15 min. Metoda utilizată a fost adaptată din studiul făcut de F.-L. Schein și grupul său [2.2] și se desfășoară conform reacției:



2. Metoda depunerii directe prin centrifugare. Pentru obținerea filmelor subțiri a fost utilizată metoda descrisă de Amalina și colaboratorii [1.74], aceasta a constat în depunerea prin centrifugare a unei soluții precursoră de Cul pe diverse substraturi cum ar fi sticlă sau Si/SiO₂. Soluția a fost obținută prin dizolvarea reactantului Cul (Sigma, Aldrich) de puritate 98% în acetonitril (Riedel-deHaën) la concentrația de 0,006M. Filmele au fost depuse cu ajutorul unui dispozitiv de depunere spin-coater tip WS-650SZ-8NPP AS, Laurell. Pentru a investiga efectele parametrilor de depunere asupra morfologiei filmului de Cul, depunerile au fost efectuate la viteze de rotire de 3000 rpm timp de 60 secunde. Au fost depuse filme cu un număr variabil de straturi, între 1-20. După depunerea fiecărui strat, filmele au fost tratate termic la 80°C timp de 5 minute.

Substraturile utilizate au fost atent curățate cu acetonă și izopropanol în baie cu ultrasunete, în reprize de câte 10 min la temperatura de 60°C. După etapele preliminare de eliminare a impurităților minerale și organice, a urmat un tratament UV timp de 15 min. Alte structuri prezentate în capitolul 5 pe bază de Cul au fost obținute prin cristalizare din soluții suprasaturate de Cul în acetonitril încălzit la 60°C, la frigider (4°C) timp de 2 săptămâni.

2.2. Caracterizare morfologică și structurală

2.2.1. Caracterizare morfologică și măsurarea grosimii filmelor

Analiza morfologiei materialelor nanostructurate s-a efectuat prin metodele de microscopie electronică de baleaj (SEM), microscopie de forță atomică (AFM) și măsurarea distribuției dimensiunilor nanoparticulelor prin dispersia dinamică a luminii (DLS).

Microscopia electronică de baleaj (SEM) s-a efectuat cu ajutorul microscopului de înaltă rezoluție CrossBeam Workstation (SEM-FIB, Zeiss Auriga) Oxford echipat cu un spectrometru pentru analiză elementală prin spectroscopie de **raze X** (EDXS) (CENIMAT/I3M/FCT/UNL).

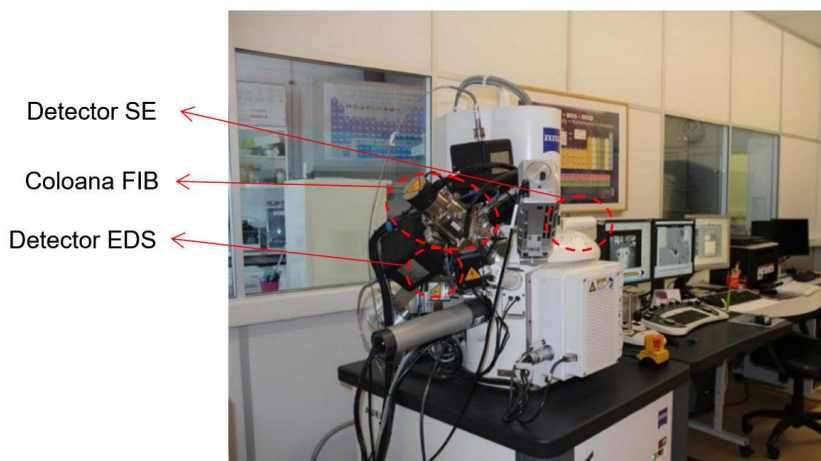
Imaginile au fost obținute în urma scanării în raster cu un flux accelerat de electroni, utilizând un voltaj între 0,1 până la 40 kV. Această tehnică este asociată cu tehnica spectroscopiei cu dispersia radiațiilor X după energie (EDS), ce a permis o analiză semicantitativă a elementelor prezente în probă. În vederea efectuării analizei, probele au fost pregătite astfel:

- În cazul nanoparticulelor de ZnO, pregătirea a constat în impregnarea lor pe o bandă de carbon și metalizarea suprafeței cu un strat conductor cu grosimea de $\sim 4\text{\AA}$;
- În cazul filmelor de ZnO, pe spatele substraturilor a fost aplicată o pastă conductivă din Ag. Morfologia filmelor în secțiune a fost obținută cu ajutorul instalației CrossBeam Workstation (SEM-FIB) a microscopului Zeiss Auriga;
- În cazul straturilor de ZnAl-HDL nanostructurate 2D, probele au fost fixate pe o bandă de carbon, urmate de depunerea prin metoda pulverizării termice în vid a unui strat metalic conductor de iridiu;
- În cazul filmelor de CuI, pe spatele substraturilor a fost aplicată o pastă conductivă din Ag.

Pentru pregătirea (decuparea) probelor în vederea efectuării analizelor SEM în cross-section a filmelor de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule s-a folosit un echipament multifuncțional de microscopie electronică cu scanare CrossBeam Workstation SEM-FIB (Zeiss Auriga Oxford).

Pentru analiza morfologică a unei părți dintre materialele nanostructurate 2D de tip ZnAl-HDL s-a folosit echipamentul Hitachi, model S-3400 N de tip 121 II, din dotarea Centrului de Cercetare Științifică Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare de la Universitatea Transilvania din Brașov (UTB).

Fig. 2.4 Echipament de microscopie electronică cu scanare multifuncțional CrossBeam Workstation SEM-FIB (Zeiss Auriga Oxford) (CENIMAT)



- **Microscopia de forță atomică (AFM)** a fost utilizată pentru investigarea topografică precum și variația de conductivitate a suprafeței filmelor subțiri obținute. Analiza topografică a suprafețelor a fost efectuată utilizând microscopul AFM Asylum MFP-3D (CENIMAT/I3M/FCT/UNL). Echipamentul a permis obținerea de imagini tridimensionale ale suprafeței filmelor de ZnO în condiții ambientale simultan cu achiziția de date de conductivitate

Metodologia cercetării

electrică, microscopul a funcționat în modul contact la o viteză de scanare de 2,504 $\mu\text{m/s}$. Scanarea a fost efectuată cu un vârf/ cantilever conductor din Pt (firma Nanoworld ContPt) cu sensibilitatea de 2 nA/V, polarizare 10 mV. Pe spatele și pe marginile probelor au fost aplicate contacte utilizând o pastă conductivă din Ag. Rezoluția imaginilor este de 256 x 256 pixeli, rugozitatea (Rms) fiind măsurată cu softul Gwyddion.

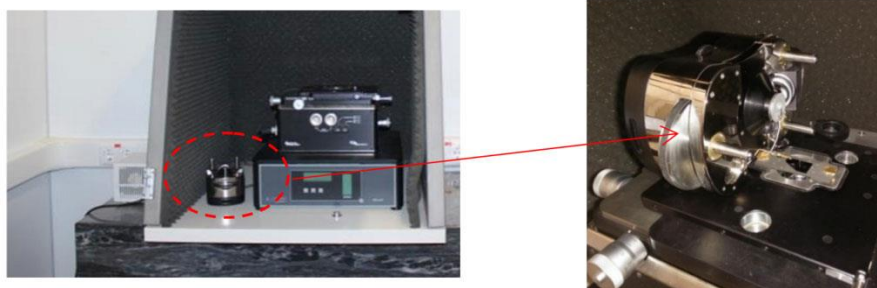


Fig. 2.5 Echipament de microscopie de forță atomică *AFM Asylum MFP-3D* pentru investigarea topografică a suprafeței și a rugozității filmelor subțiri obținute (CENIMAT)

Măsurarea dimensiunilor nanoparticulelor aflate în suspensie într-o soluție, în diferite momente și la sfârșitul sintezei s-a realizat prin tehnica de **difuzie dinamică a luminii** (Dynamic Light Scattering-**DLS**) utilizând echipamentul AvidNano W130i (CENIMAT/I3M/FCT/UNL).

Această tehnică a fost utilizată pentru determinarea profilului distribuției dimensiunilor particulelor, forma particulelor fiind aproximată ca fiind sferică. Avantajul acestei metode este că acoperă un domeniu larg de dimensiuni (10^{-3} - 10^{-9} m). Prin această metodă nu se măsoară direct dimensiunea particulelor, aceasta se calculează pe baza efectului lor asupra difuziei luminii, rezultatele fiind concludente în cazul particulelor sferice. Din acest motiv, pot apărea anumite incertitudini asupra dimensiunii particulelor dacă acestea se abat de la forma sferică. În acest ultim caz, pentru confirmarea dimensiunii și formei nanoparticulelor, s-a folosit și microscopia electronică de baleiaj (SEM).

Grosimea filmelor depuse a fost măsurată cu ajutorul instrumentului SEM-FIB (CrossBeam Workstation, Zeiss Auriga) (CENIMAT/I3M/FCT/UNL, UTB) și prin metoda profilometrică utilizând un echipament Ambios XP-200 (CENIMAT/I3M/FCT/UNL).

2.2.2. Caracterizare structurală

Analiza structurală, structura cristalină și structura moleculară, a fost efectuată prin metoda difracției de raze X (XRD) și respectiv, prin spectroscopia de absorbție în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), cuplată cu metode termogravimetrice (DSC, TGA).

Structura cristalină a filmelor obținute a fost investigată prin **difracție de raze X**, utilizând difractometrul PANalytical X'Pert PRO MRD (CENIMAT/I3M/FCT/UNL), utilizând radiația Cu K_{α} ($\lambda=1,54060$ Å), în domeniul 2θ cuprins între 20° și 70° , cu un pas de $0,0330$.

Din datele de difracție de raze X, s-au calculat:

$$\text{- Distanța interplanară, } d, \text{ conform relației Bragg: } n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{I})$$

unde: λ este lungimea de undă a radiației X, θ este unghiul de difracție și n este ordinul de difracție.

$$\text{- Dimensiunea medie de cristalit (L), utilizând ecuația lui Debye - Scherrer:} \\ B(2\theta) = K \cdot \lambda / L \cdot \cos \theta \quad (\text{II})$$

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

unde: B este lățimea la semiînălțime a picurilor, λ este lungimea de undă a radiației X, θ este unghiul de difracție și K este constanta Debye-Scherrer (0,89 pentru particule sferice).

Filmele subțiri și nanostructurile 2D au fost investigate pe un domeniu de difracție extins, cuprins între 7° și 90° 2θ . Din prelucrarea datelor de difracție de raze X s-au identificat fazele cristaline prezente în materialele sintetizate, informații referitoare la orientarea preferențială și texturarea acestora.

Structura moleculară a materialelor sintetizate a fost investigată prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), în regiunea spectrală $500\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$, utilizând un spectrofotometru FT-IR Nicolet 6700 de la Corporația Thermo Electron cu o rezoluție de 4 cm^{-1} , în modul de reflecție totală atenuată (A.T.R.). Toate măsurătorile au fost desfășurate în domeniul infraroșu ($500\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$).

2.3. Caracterizare termică

Analiza termogravimetrică (TGA), constând în înregistrarea curbelor de variație a masei probei în funcție de temperatură ($m=f(T)$), s-a efectuat la viteza standard de încălzire a probelor ($\beta=dT/dt=ct$) de 5 sau 10 K/min. Curbele de termogravimetrie au fost măsurate folosind aparatul de analiză termogravimetrică Thermal Analysis Q 5000 IR cu autosampler din cadrul Laboratorului de Nanotehnologii Chimice al CNMF - Facultatea de Inginerie (UDJG). Au fost analizate punctele unde au loc transformări importante ale precursorilor alcoxidici. Analiza s-a făcut în atmosferă inertă (azot 5.0) și în aer de puritate 5.0.

Analiza de Calorimetrie diferențială dinamică (DSC)

Principiul metodei DSC constă în încălzirea probei cu o viteză $\beta=\text{constantă}$ și măsurarea valorii fluxului termic dinspre probă spre mediu (în cazul proceselor exoterme) sau a fluxului termic dinspre mediu spre probă necesar compensării efectului termic endoterm ce însoțește procesul din probă. Analiza DSC s-a realizat cu echipamentul Thermal Analysis Q20 din cadrul Laboratorului de Nanotehnologii Chimice al CNMF -Facultatea de Inginerie (UDJG).

Analiza simultană TGA-DCS

Măsurătorile de analiză simultană TGA-DSC a probelor au fost efectuate în atmosferă de azot cu ajutorul instrumentului de analiză termică TGA-DSC-STA 449 F3 Jupiter, Netzsch-Geratebau GmbH, Selb din cadrul CENIMAT/I3M/FCT/UNL. Masa probelor supuse analizei a fost de aproximativ 5,4 mg încărcată într-un creuzet de Pt-Rh, iar viteză de încălzire de 10K/min.

2.4. Caracterizare funcțională

2.4.1. Caracterizarea suprafeței. Măsurarea unghiului de contact

Suprafața substraturilor utilizate pentru creșterea din soluție a materialelor nanostructurate a fost caracterizată nu numai sub aspectul topografiei (analize SEM și AFM), dar și a compatibilității cu soluțiile precursore utilizate la creștere/depunere, adică a umectabilității acestora de către soluțiile (dispersiile lichide) utilizate. Umectabilitatea substraturilor a fost investigată prin măsurarea unghiului de contact dintre suprafața substratului și soluția precursoră în atmosferă normală, pentru a înțelege influența suprafeței substratului asupra posibilității de creștere a materialelor nanostructurate.

Măsurarea unghiului de contact s-a realizat cu un goniometru tip Dataphysics OCA/OCA 15 plus data Physics, Germania din cadrul CENIMAT/I3M/FCT/UNL (Fig. 2.6) folosind ca referință picătura de apă cu volum controlat.

Metodologia cercetării

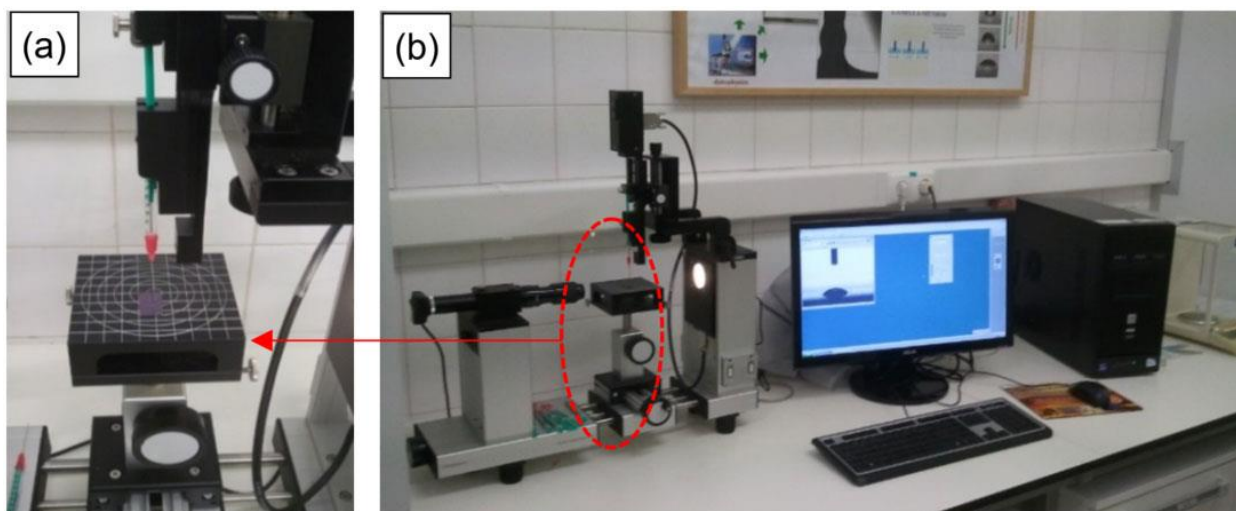


Fig. 2.6 Instalație de măsurare a unghiului de contact, detaliu (a) și vedere generală (b) (CENIMAT)

Principiul metodei constă în observarea unghiului de contact (θ_c) format la interfața care se formează între un lichid și o suprafață solidă în atmosferă. Unghiul format este rezultatul unui echilibru de forțe la limita a trei faze (gaz, lichid, solid) (Figura 2.7), acest echilibru fiind descris de ecuația Young - Dupree [2.3]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{III})$$

unde: γ_{LV} , γ_{SV} și γ_{SL} reprezintă tensiunea interfacială dintre lichid și atmosferă (aer); dintre solid și atmosferă și respectiv dintre solid și lichid, iar θ_c este unghiul de contact dintre lichid și substratul solid.

În Figura 2.7 este prezentat unghiul de contact dintre substrat și picătura de soluție, la stabilirea echilibrului dintre tensiuni.

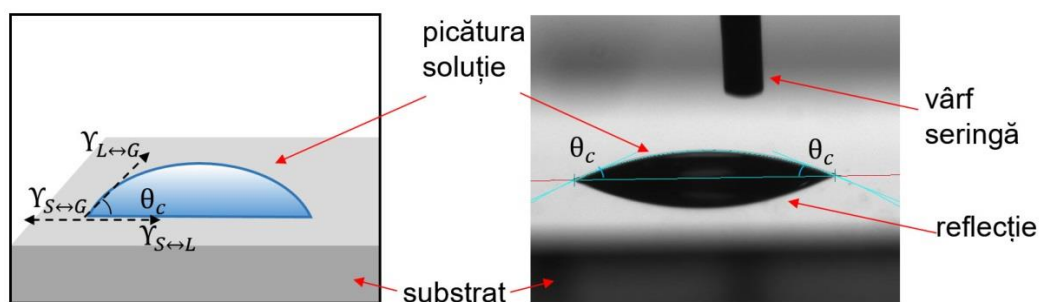


Fig. 2.7 Unghiul de contact (θ_c) la stabilirea echilibrului dintre tensiuni

În Figura 2.7, mărimile $\gamma_{S \leftrightarrow G}$, $\gamma_{L \leftrightarrow G}$, $\gamma_{S \leftrightarrow L}$ reprezintă tensiunile formate la interfața dintre fazele Solid, Lichid, Gaz și θ_c este unghiul de contact dintre substrat și picătura de soluție de precursor utilizat la depunerea filmelor.

Se obțin filme subțiri aderente atunci când unghiul de contact are valoare mică ($\theta_c < 90^\circ$), ceea ce înseamnă o bună umectabilitate a suprafeței substratului de către soluția cu care a venit în contact.

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***2.4.1. Măsurarea proprietăților optice**

Spectrele de transmitanță și reflectanță ale probelor au fost măsurate în intervalul de lungime de undă 200-1100 nm cu spectrofotometrul PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS/NIR (CENIMAT/I3N, FCT-UNL) și cu spectrofotometrul PerkinElmer cu dublu fascicul tip Lambda 35 UV-VIS (CNMF/UDJG) la temperatura camerei și incidență normală. În cazul filmelor transparente de ZnO și CuI, s-a măsurat transmitanța optică și reflectanța în domeniul UV-Vis-NIR, în timp ce pentru filmele opace de ZnAl-HDL s-a măsurat reflectanța difuzivă în același domeniu spectral. Spectrofotometrele utilizate folosesc o prismă pentru a separa lumina în componente monocromatice și se bazează pe un model simplu de trecere a luminii cu o lungime de undă cunoscută printr-o probă și măsurarea cantității de energie luminoasă care se transmite [2.4]. Factorul de transmisie este o valoare procentuală relativă a luminii ce trece prin probă [2.4]. Ca referință, pentru calibrarea instalației, s-a utilizat un eșantion din substratul folosit pentru depunerea filmului analizat, datele fiind achiziționate și procesate cu ajutorul softul *UV WinLab*.

Din spectrele de absorbție optică ale filmelor analizate s-a calculat energia benzii interzise (E_g), definită de relația:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{IV})$$

unde h este constanta lui Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Joules s), iar c și λ reprezintă viteza luminii ($3,0 \times 10^8$ m/s) și respectiv lungimea de undă a radiației incidente ($410,57 \times 10^{-9}$ m).

Energia benzii interzise, E_g , a fost calculată din limita absorbției fundamentale a spectrelor filmelor subțiri, considerând că are loc o tranziție directă din banda de valență în banda de conducție [2.4] și este calculată din graficul de variație a coeficientului de absorbție α în funcție de energia fotonului, $h\nu$, conform ecuației:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{V})$$

unde A este parametrul dependent de probabilitatea tranzițiilor [2.5].

Spectrele de reflectanță difuzivă ale filmelor ZnAl-HDL au fost măsurate în intervalul de lungime de undă 200-1100 nm cu spectrofotometru PerkinElmer Lambda 950 UV/ VIS/ NIR. Coeficientul α a fost calculat cu ecuația:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2 T^2}}{2T} \right] \quad (\text{VI})$$

unde d , T și R reprezintă grosimea filmului, transmitanța și respectiv reflectanța optică [2.5].

Indicele de refracție, n , al filmelor subțiri a fost calculat conform ecuației:

$$n = \frac{R+1}{R-1} + \left[\left(\frac{R+1}{R-1} \right)^2 - (1 - k^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII})$$

unde k este coeficientul de extincție, calculat conform relației:

$$k = \alpha \cdot \lambda / 4\pi \quad (\text{VIII})$$

unde λ este lungimea de undă a radiației incidente ($410,57 \times 10^{-9}$ m).

Pentru calcularea energiei benzii interzise a probelor HDL a fost utilizată ecuația Kubelka-Munk [1.63][2.6] în care coeficientul de absorbție α poate fi înlocuit de coeficientul de absorbție difuză ($F(R)$), conform relației:

Metodologia cercetării

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R)^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{IX})$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{probă}}}{R_{\text{standard}}} \quad (\text{X})$$

unde: $F(R_{\infty})$ reprezintă remisia sau funcția Kubelka-Munk, R reprezintă reflectanța probei iar R_{∞} reprezintă reflectanța difuză a probei examinate.

Conform Ahmed *et al* [1.67], tranziția electronilor din nivelul $2p$ al atomului de oxigen către nivelele ns sau np ale atomului de metal ($n=4$ în cazul Zn și $n=3$ pentru Al) este directă din banda de valență în banda de conducție în cazul probelor de tip ZnAl-HDL. Astfel, energia benzii interzise (E_g) pentru compușii ZnAl-HDL se poate calcula conform relației:

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{XI})$$

unde $h\nu$ reprezintă energia fotonilor iar A este constanta de proporționalitate.

2.4.2. Măsurarea proprietăților electrice

Caracterizarea electrică a filmelor subțiri de ZnO și Cu s-a realizat cu echipamentul Keithley 4200 SCS cu microprobe EP6/ Suss MicroTec, utilizând contacte de Cu (lungimea 19 mm, lățimea 26 mm), din cadrul Laboratorului de Simulare, Modelare și Proiectare asistată de calculator din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT București.

În cazul unei părți dintre filmele nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL, proprietățile electrice au fost măsurate cu echipamentul potențiostat multicanal (PAR instruments, model HM 8143) cu analizor de frecvență, din dotarea Centrului de Cercetare Științifică Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare de la Universitatea “Transilvania” din Brașov. A fost înregistrată caracteristica curent-tensiune (Curbe I-U) între contacte de grafit plasate la distanță de 2 cm.

Rezistivitatea electrică a filmelor a fost măsurată cu ajutorul unui electrometru programabil de mare precizie și se calculează conform relațiilor:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot K \cdot \frac{1}{d} \quad (\text{XII})$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{XIII})$$

unde: σ – conductivitatea ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$), I – intensitatea curentului aplicat (A); U – tensiunea electrică măsurată (V); d – grosimea filmului (nm) și K – constanta aparatului.

Din reprezentarea grafică $\log I=f(\log U)$ în regiunea CLSS, a fost calculată panta dreptei (n).

Înregistrarea caracteristicilor I-U pentru filmele studiate, a fost efectuată la temperatura camerei. Pentru efectuarea măsurătorilor au fost utilizate contacte din Cu, cu lungimea=1,56 cm și lățimea= 2,5 cm.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

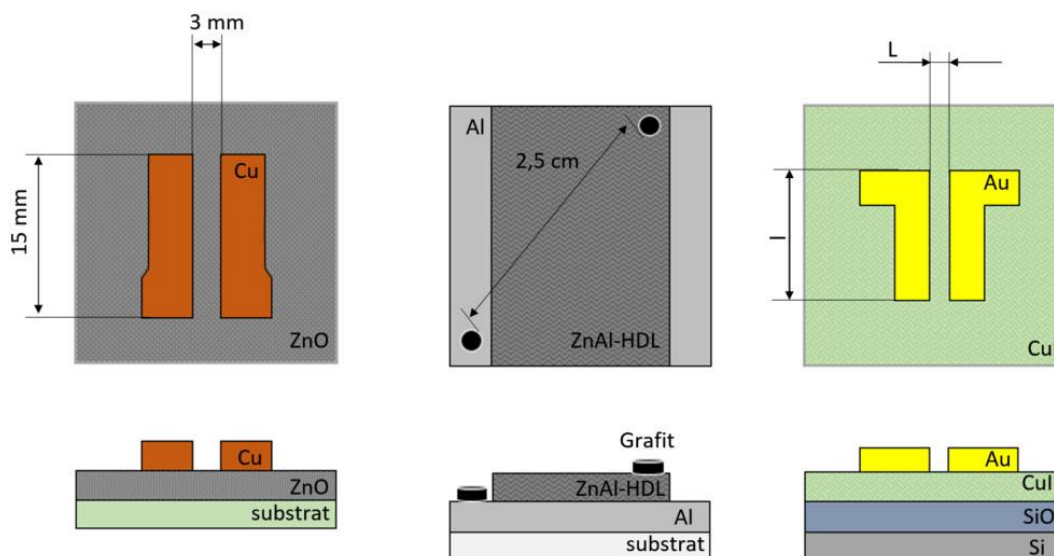


Fig.2.8 Reprezentare schematică a geometriei și dimensiunilor contactelor electrice în cazul probelor studiate

Determinarea caracteristicilor electrice a fost efectuată utilizând valorile dimensiunilor din Fig. 2.8. Pentru identificarea mecanismului de conducție în polarizare directă și inversă, au fost reprezentate curbe prin logaritmare din datele obținute direct, caracteristicile sunt de regulă nesimetrice cu polaritatea tensiunii aplicate.

2.4.3. Măsurarea proprietăților fotocatalitice

Activitatea fotocatalitică a materialelor ZnAl-HDL nanostructurate 2D a fost testată prin măsurarea fotodegradării colorantului *albastru de metilen* (MB-CI 52015, Scharlau, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) în prezența nanostructurilor ZnAl-HDL sub formă de depuneri pe substrat și iradiere UV, utilizând spectrofotometru PerkinElmer lambda 950 UV/VIS/NIR (CENIMAT/I3N, FCT-UNL). Experimentările au fost efectuate conform protocolului ISO 10678:2010 (Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue) [2.7]. Concentrația de MB utilizată a fost de 5 mg/L în recipiente de 25 mL, pe fundul cărora au fost fixate probele. Înainte de începerea expunerii la UV, probele au fost lăsate în recipientul conținând MB aproximativ jumătate de oră pentru a se stabili echilibrul absorbție-desorbție.

Expunerea UV a fost efectuată cu o radiație de lungime de undă de 160 nm emisă de o lampă de 100W. Măsurătorile de absorbantă au fost efectuate la 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240 min de la imersarea probelor ZnAl-HDL în soluția de MB, în intervalul spectral 25 - 800 nm.

Fotodegradarea MB a fost evaluată prin monitorizarea evoluției intensității benzii de absorbție la 665 nm în urma expunerii la radiație UV.

Eficiența activității fotocatalitice la degradarea MB a fost calculată cu ajutorul ecuației [2.8]:

$$\eta = \left[\frac{(A_0 - A)}{A_0} \right] \cdot 100 \quad (XIV)$$

unde A_0 reprezintă valoarea intensității inițiale, iar A este valoarea intensității la finalul experimentului.

2.5. Dispozitive funcționale. Măsurarea caracteristicilor de tranzistor TFT

Măsurarea proprietăților electrice ale filmelor CuI utilizate fabricarea dispozitivelor TFT în configurație coplanară construcție răsturnată, a fost efectuată în aer, la temperatura camerei și la întuneric folosind echipamentul Microprobe Station Cascade MicrotechM150 conectat la un analizor de parametri semiconductori (Agilent 4155C) controlat de software-ul Metrics ICS (CENIMAT/FCT/UNL) (Fig.2.8). Pentru efectuarea măsurătorilor electrice, pe suprafața filmelor, au fost depuși electrozi de aur (grosime de 60 nm) prin metoda de depunere din fază de vapori (PVD) (CENIMAT/FCT/UNL, Fig. 2.10) cu următorii parametri experimentali: presiunea 2,2-2,7 x 10⁻⁵ mbar, intensitatea curentului 0,06 – 0,07 mA și temperatura de 25-35°C. Au fost depuse perechi de electrozi cu diferite geometrii (Fig. 2.8, Tabel 2.1).

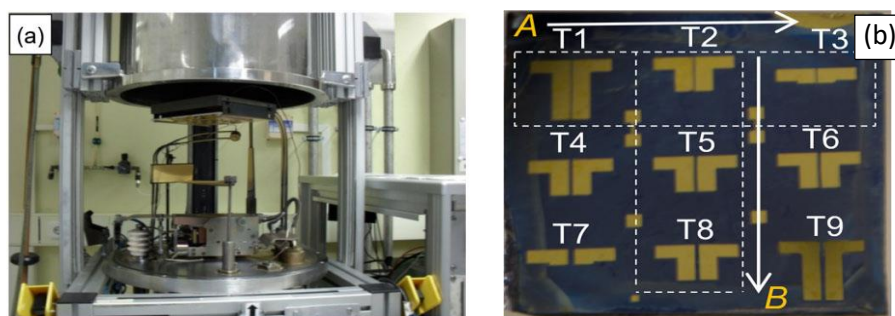


Fig. 2.9 Instalația de depunere prin evaporare în vid (a) și geometria electrozilor depuși (b) (CENIMAT)

Tabelul 2.1 Dimensiuni geometrice pentru electrozii depuși prin evaporare (grosime de 60 nm)

Electrozi	Lungime canal (μm)	Lățime canal (μm)	Electrozi	Lungime canal (μm)	Lățime canal (μm)	Electrozi	Lungime canal (μm)	Lățime canal (μm)
T1	40	2328	T2	40	1360	T3	40	580
T4	100	355	T5	100	1355	T6	100	355
T7	200	572	T8	200	1350	T9	200	2320

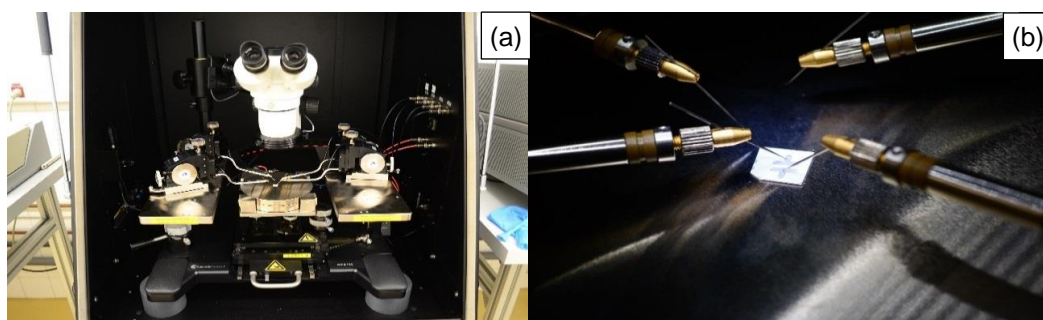


Fig. 2.10 Echipament de caracterizare electrică, în întuneric, a filmelor subțiri Agilent 4155C & Cascade MicrotechM150 (a) și detaliu contacte cu manipulatori micromecanici (b) (CENIMAT)

Caracteristicile electrice de tranzistor măsurate și calculate sunt:

- Caracteristica de ieșire:
$$I_D = f(V_{DS})|_{V_{GS}=\text{constant}} \quad (\text{XV})$$

unde: U este tensiunea electrică măsurată (exprimată în V), d este grosimea filmului, iar K este constanta aparatului

CAPITOLUL 3

CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA FILMELOR SUBȚIRI DE ZnO DIN DISPERSII DE NANOPARTICULE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale ale studiului privind obținerea filmelor subțiri din dispersii de nanoparticule de ZnO, acestea din urmă fiind precipitate din soluții alcoolice de acetat de zinc dihidratat și hidroxid de potasiu prin metoda coprecipitării și metoda hidrotermală asistată de microunde. S-a studiat distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor, microstructura, cristalinitatea și structura chimică a acestora.

Nanoparticulele ZnO obținute prin metoda coprecipitării au fost utilizate pentru obținerea de filme subțiri pe substraturi de sticlă și au fost caracterizate în funcție de condițiile de depunere și efectul tratamentului termic post-depunere asupra morfologiei, structurii, proprietăților electrice și optice. Obiectivul principal a constat în optimizarea condițiilor de obținere la temperaturi sub 200°C a filmelor subțiri cu aplicabilitate în electronica transparentă, utilizând nanoparticule de ZnO precipitate din soluție.

3.1. Nanoparticule de ZnO obținute din soluție

3.1.1. Dimensiune de particulă și morfologie

Nanoparticulele de ZnO au fost sintetizate prin metoda coprecipitării și metoda hidrotermală asistată de microunde. Pentru sinteza nanoparticulelor prin coprecipitare s-a aplicat metoda propusă de Costenaro și colaboratorii [3.1], cu mici modificări în ceea ce privește adaosul de precursori. Variația condițiilor de preparare a fost optimizată cu scopul de a obține nanoparticule cu suprafață specifică mare, având dimensiuni în jur de 10 nm.

Mecanismul de formare implicat în producerea nanoparticulelor de ZnO are la bază următoarele reacții chimice de precipitare a hidroxidului de zinc (ecuația 3.1), urmată de descompunerea acestuia (ecuația 3.2):



Natura precursorului (sarea de zinc) este importantă, prin modificarea tensiunii superficiale a soluției, care poate influența viteza de reacție și conduce la creșterea orientată a noii faze. O scădere a tensiunii superficiale conduce la scăderea energiei necesare pentru nucleația și creșterea noii faze [3.2].

În Figura 3.1 sunt prezentate histogramele nanoparticulelor ZnO obținute prin coprecipitare, după separare din soluția mamă și spălare, precum și după redispersarea acestora din urmă în etanol. Astfel, în urma măsurării dimensiunilor, prin metoda DLS, se observă o distribuție într-un domeniu foarte îngust, între 3,5 - 8 nm (cu o valoare medie de 5,7 nm) pentru nanoparticulele rezultate în soluția mamă și într-un domeniu mai larg de 7,5 - 20 nm (cu o dimensiune medie de 12 nm) pentru nanoparticulele redispersate în etanol.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

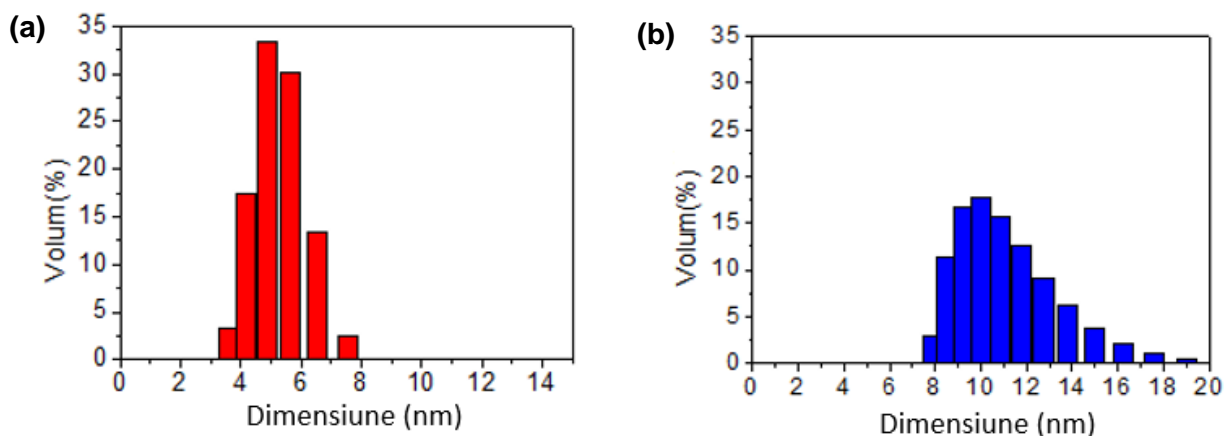


Fig. 3.1. Histograma nanoparticulelor ZnO obținute prin metoda coprecipitării, din măsurători DLS: după separare și spălare (a) și după redispersare în etanol (b) [1.24]

Din imaginea SEM ilustrată în Figura 3.2 se observă o structură foarte compactă formată din nanoparticule secundare de formă aproximativ sferică (10-15 nm) și agregate (de până la 50-70 nm) formate prin aglomerarea nanoparticulelor primare existente în dispersia etanolică, în urma evaporării solventului (etanol) la depunerea pe un substrat solid.

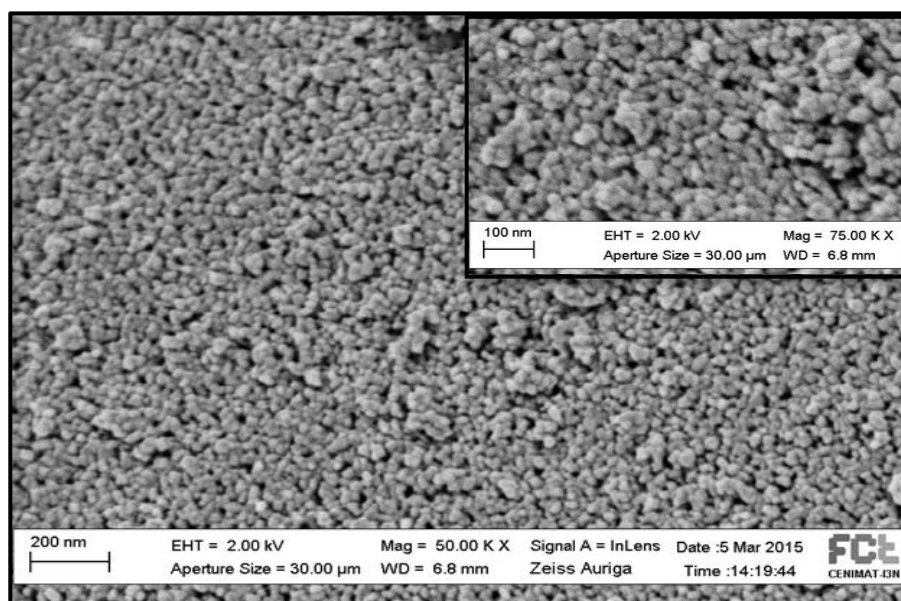


Fig. 3.2. Imagine SEM a nanoparticulelor de ZnO preparate prin metoda coprecipitării

În Figura 3.3 sunt prezentate variațiile principalilor parametri experimentali ai procesul de sinteză a nanoparticulelor de ZnO prin cea de a doua metodă, metoda hidrotermală asistată de microunde, și anume: temperatura băii, presiunea din incinta de sinteză și puterea MW aplicată.

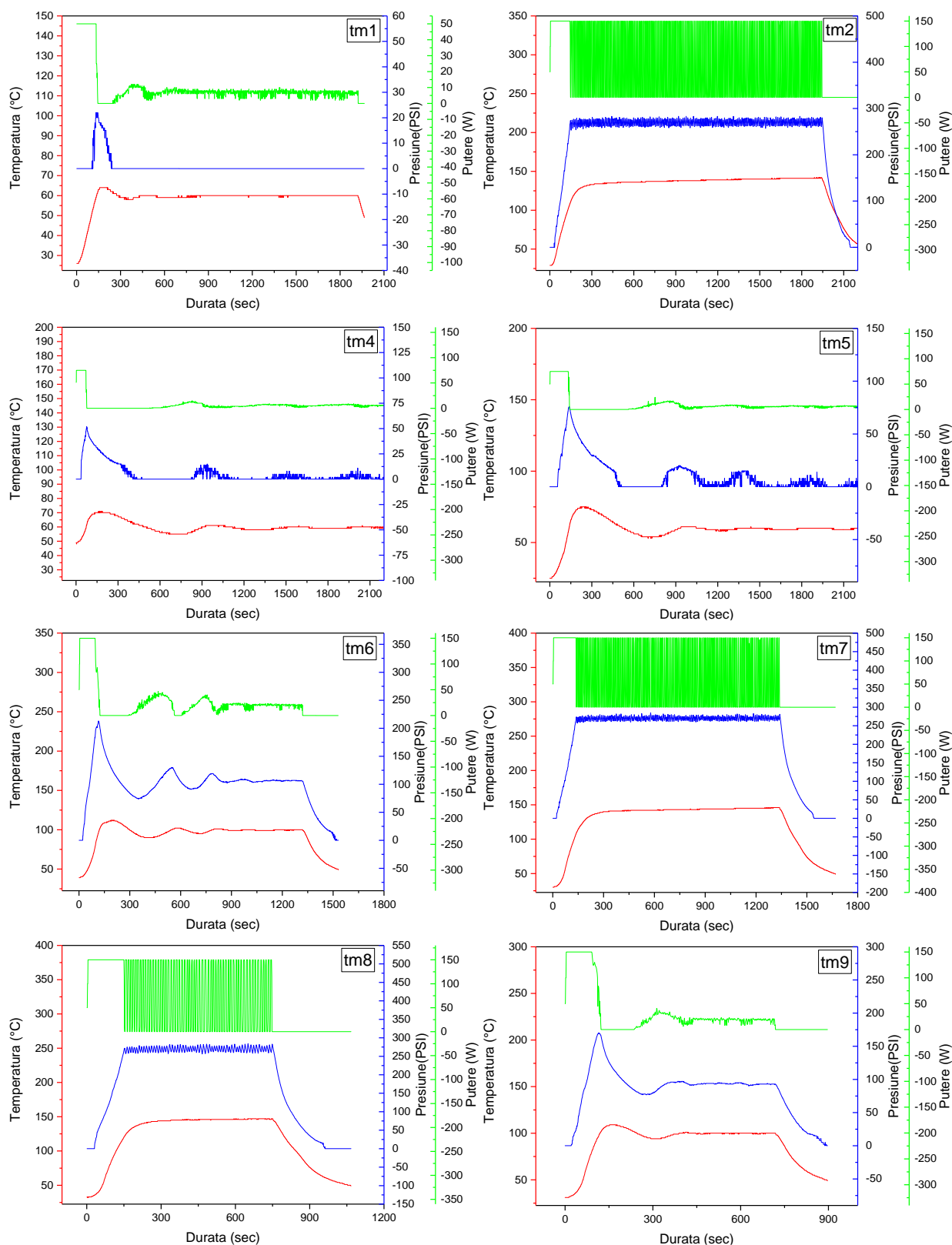
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 3.3. Profilul temperaturii, presiunii și puterii în vasul de reacție pe durata sintezelor hidrotermale asistate de microunde

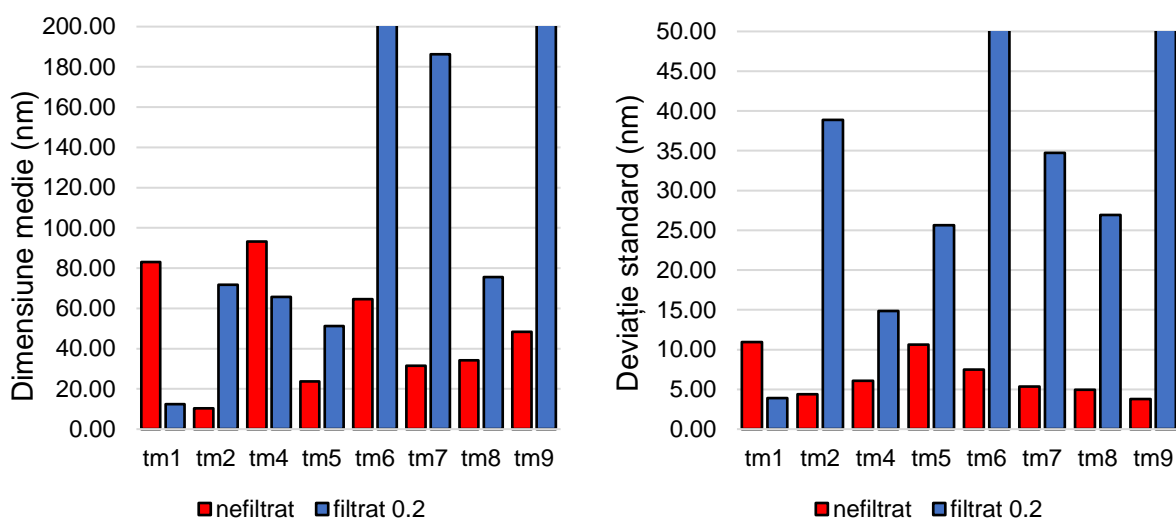
Valorile parametrilor experimentali (puterea MW, temperatură și presiune) utilizați în experimente sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Tabelul 3.1. Parametrii de lucru utilizați pentru sinteza probelor obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Proba	Parametrii setați			Parametrii înregistrați	
	Temp [°C]	Putere MW [W]	Durată setată [min]	Temp. [°C]	Presiune [psi]
tm1	60	50	30	65	22
tm4		75	180	71	52
tm5		75	180	75	76
tm9	100	150	10	109	270
tm6		150	20	112	213
tm8	200	150	10	148	284
tm7		150	20	146	285
tm2		150	30	142	283

Distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor de ZnO obținute prin sinteză hidrotermală asistată de microunde, din date DLS, și deviația standard aferentă sunt prezentate în Figura 3.4.

**Fig. 3.4.** Distribuția dimensiunilor nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde

În Figura 3.5 este ilustrată morfologia nanoparticulelor ZnO sintetizate în prezența MW la diferite temperaturi de sinteză. Se observă forma sferică a nanoparticulelor probelor *tm1* și *tm5* obținute la cea mai mică temperatură (60°C), iar pe măsură ce crește puterea MW (150 W) și temperatura (200°C), cresc și dimensiunile nanoparticulelor, iar aspectul acestora se alungește (*tm6*-*tm9*).

Temperatura de sinteză afectează morfologia nanoparticulelor de ZnO și viteza de creștere a nanoparticulelor [3.3].

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

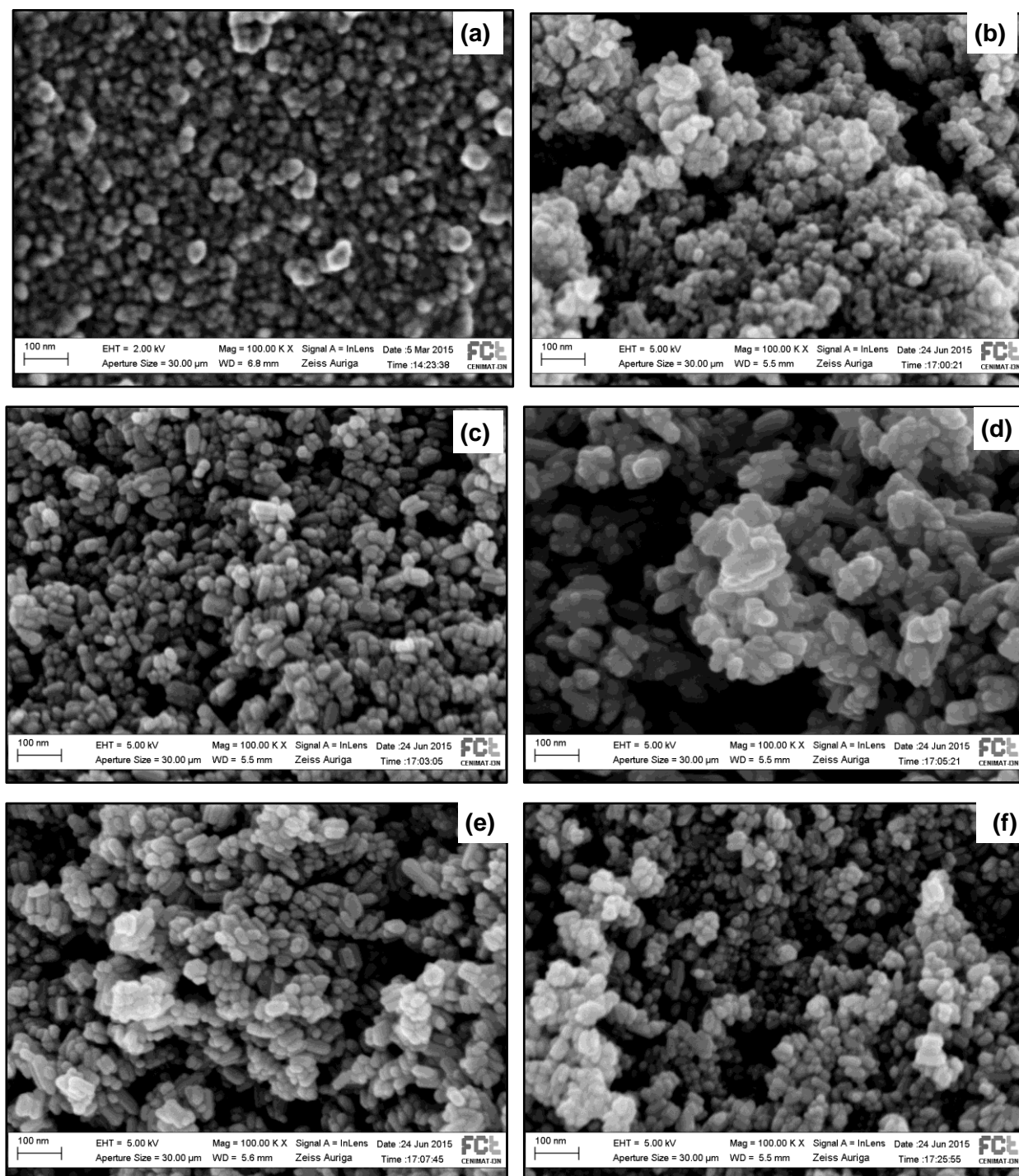


Fig. 3.5. Imagini SEM ale nanoparticulelor de ZnO obținute în diferite condiții prin metoda hidrotermală asistată de microunde: *tm1* (a), *tm5* (b), *tm6* (c), *tm7* (d), *tm8* (e) respectiv *tm9* (f)

Histogramele din Figura 3.6 prezintă distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde, măsurate din micrografiile SEM (*tm1*-*tm9*). Pentru comparație a fost analizată SEM și proba obținută prin coprecipitare la temperatura de 60°C timp de 180 minute (*A0*). Se observă că la creșterea temperaturii de sinteză dimensiunea nanoparticulelor crește și distribuția acestora se lărgeste.

Din Figura 3.6 se observă că în cazul probei obținute în prezență de MW la 60°C timp de 30 min (*tm1*) se obține o dimensiune medie și o distribuție după dimensiuni comparabile cu ZnO NPs obținute prin coprecipitare la aceeași temperatură timp de 180 min (*A0*). Aceasta evidențiază

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

efectul benefic al suprapunerii energiei MW care permite scăderea de șase ori a duratei de sinteză. Crescând temperatura de sinteză asistată de MW la 100°C, s-a putut scurta durata de sinteză la 10 min cu obținerea unor particule cu dimensiune medie și distribuție similară (tm9).

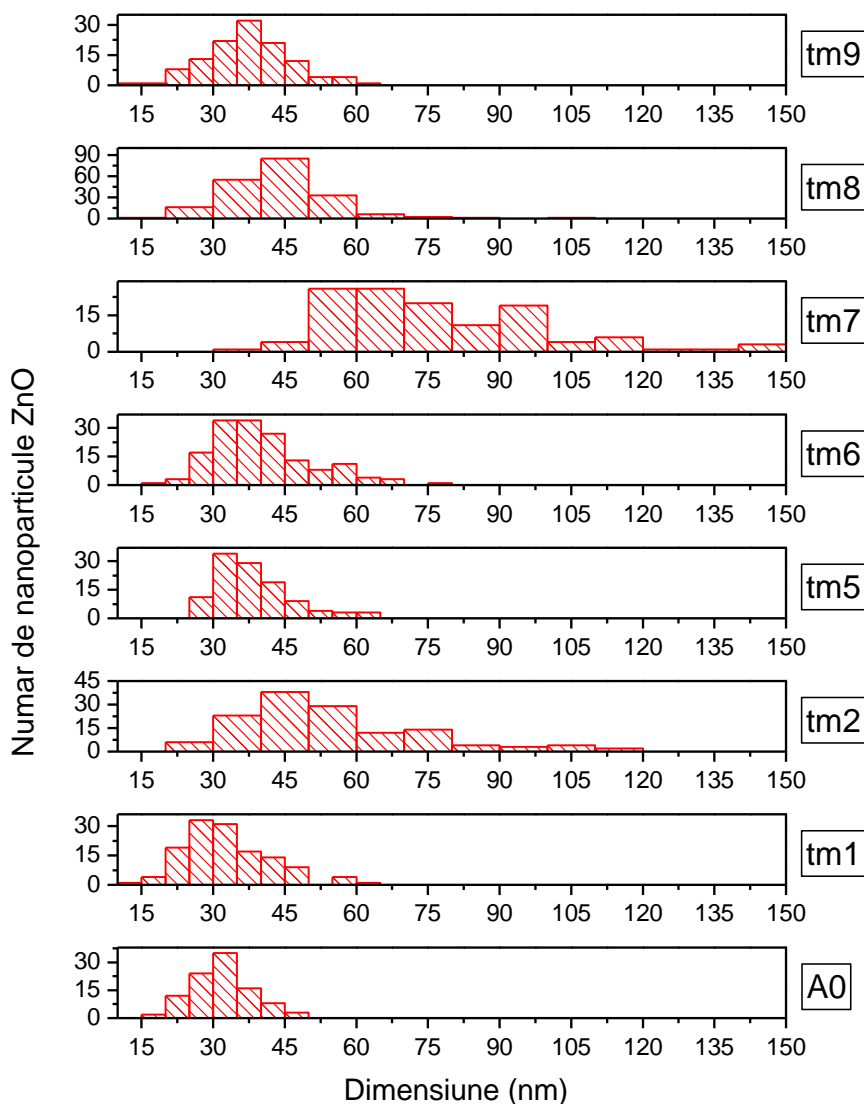


Fig. 3.6. Distribuția dimensiunilor nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde și prin reflux, măsurători din micrografiile SEM

Cele mai mari dimensiuni și cea mai largă distribuție după dimensiuni s-au obținut în cazul NPs sintetizate la 150°C timp 20 de minute. Acest lucru indică faptul că o creștere a temperaturii peste o anumită treaptă, în cazul asocierii de MW, nu este benefică pentru dimensiune și morfologia nanoparticulelor, în acest caz temperatura de 100°C pare a fi o valoare optimă.

3.1.2. Structură chimică și structură cristalină

Structura cristalină a nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda co-precipitare este prezentată în difractograma de raze X ilustrată în Figura 3.7. Aceasta confirmă obținerea unor nanoparticule cu structură cristalină monofazică de tip wurtzită, aparținând grupului spațial 186:P63mc cu principalele pic-uri de difracție la unghiuri 2θ de 31,9°; 34,3° și 36,2° atribuite planelor de difracție (100), (002) și respectiv (101). Este structura tipică pulberii policristalină de ZnO, cu creșterea preferențială după planul (101), cel mai intens pic.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Dimensiunea medie de cristalit a nanoparticulelor din proba A0 calculată din date XRD cu ecuația (II) este de 11 nm, de aproximativ de trei ori mai mică decât dimensiunea medie de NP determinată din măsurători DLS (Fig. 3.6), fapt ce indică caracterul policristalin al nanoparticulelor.

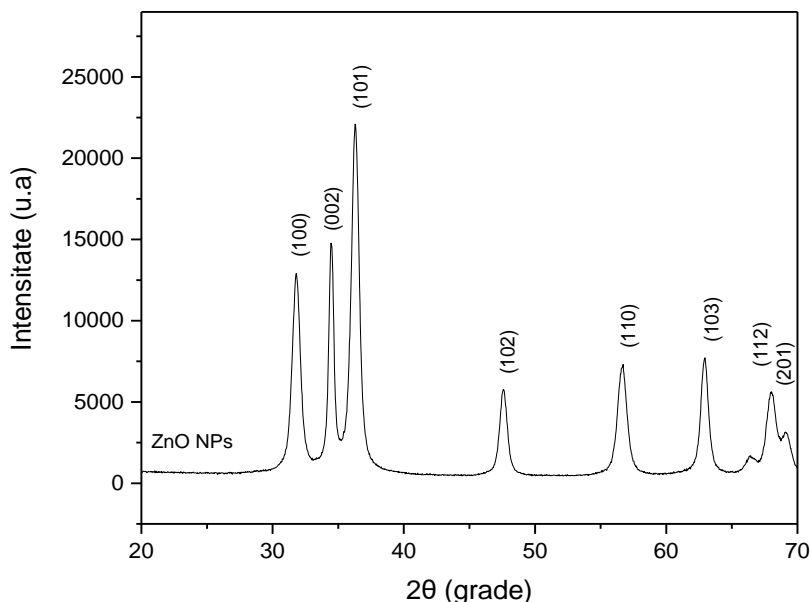
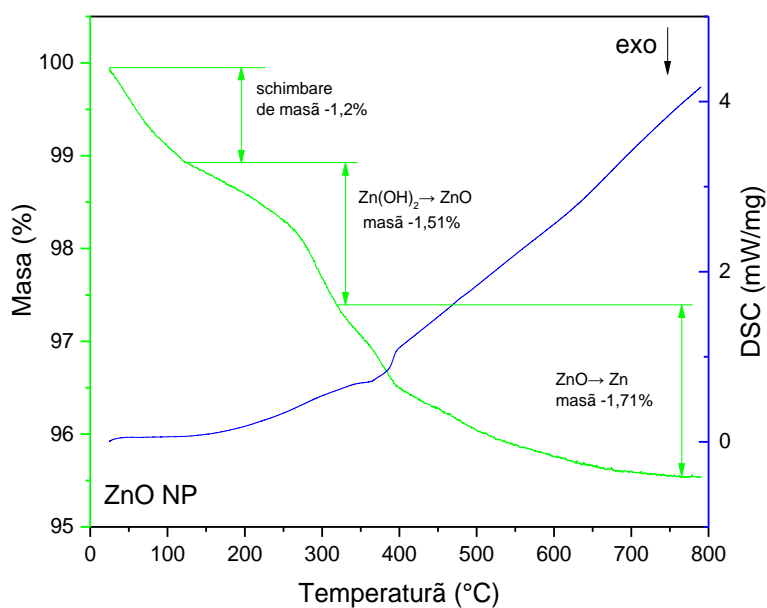


Fig. 3.7. Difractograma de raze X a nanoparticulelor de ZnO [1.24]

Comportarea termică a nanoparticulelor de ZnO (Fig. 3.8) a fost pusă în evidență prin analiză termogravimetrică asociată cu analiza de calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), în intervalul 23-800°C, în atmosferă de azot. Se observă o pierdere totală de masă de aproximativ 4,5%, în trei etape (curba TG): **Etapa 1.** La temperaturi de până în 200°C are loc eliminarea de apă și substanțe volatile (solvenți), însumând o pierdere de masă de aprox. 1,2 %. **Etapa 2.** În intervalul 125-320°C, cu o pierdere de masă de aprox. 1,5 % căreia îi corespunde un pic endoterm la temperatura de aprox. 260°C, este atribuită transformării în ZnO a fazei reziduale de Zn(OH)₂, rezultată în procesul de sinteză din soluție. **Etapa 3.** În intervalul 320-750°C, cu o pierdere de masă de aprox. 1,7 %, poate corespunde eliminării de oxigen cu formarea unei mici cantități de fază ZnO cu deficit de oxigen (Zn₂O).

Fig. 3.8. Curba termogravimetrică și curba DSC pentru nanoparticulele de ZnO



Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Structura cristalină a nanoparticulelor obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde, este pusă în evidență de difractogramele de raze X prezentate în Figura 3.9.

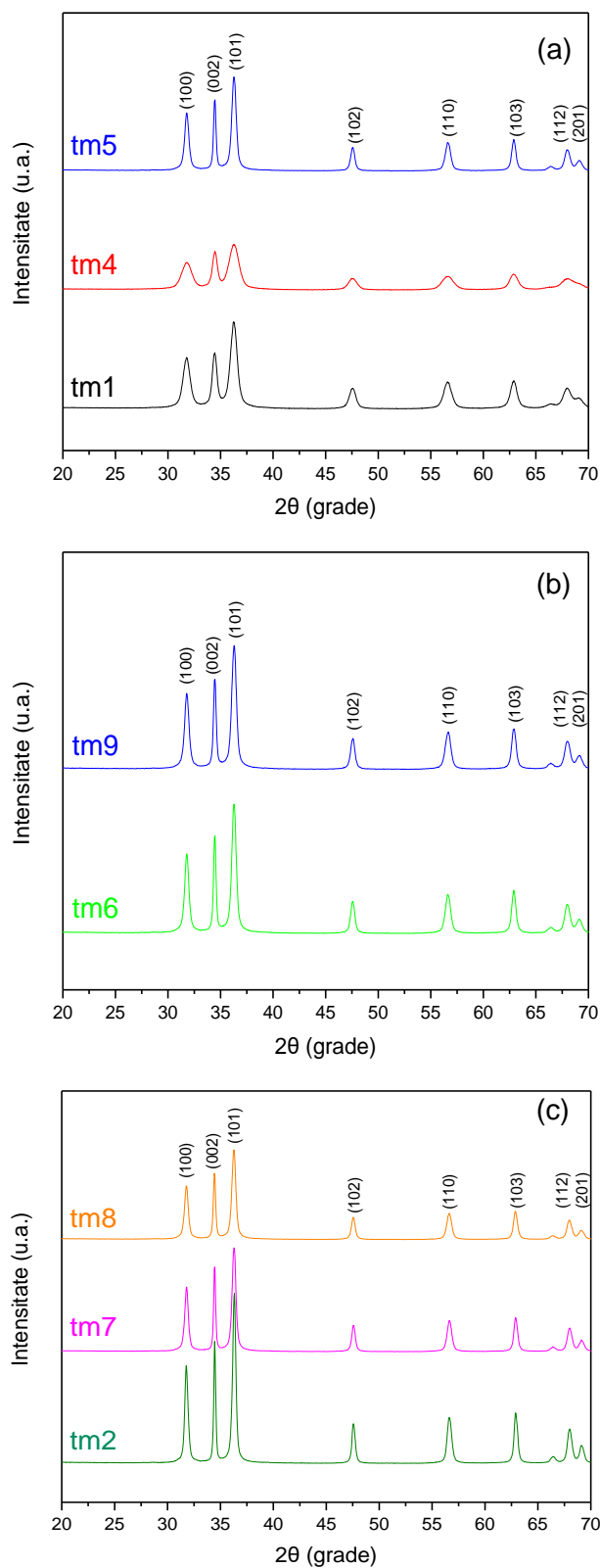


Fig. 3.9. Difractograma de raze X pentru nanoparticulele de ZnO obținute prin metoda hidrotermală asistată de microunde, la temperaturi de 60°C (a), 100°C (b) și 200°C (c)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Pic-urile de difracție confirmă obținerea fazei pure de wurtzită cu principalele pic-uri de difracție la valori 2θ de 31,9; 34,3 și 36,2° corespunzătoare planelor (100), (002) și respectiv (101). Din difractogramele prezentate se poate constata creșterea preferențială pe planul (101) în cazul tuturor condițiilor de sinteză. Nu s-au observat pic-uri caracteristice atribuite impurităților.

Valorile dimensiunii medii a cristalitelor, calculată cu ecuației Debye-Scherrer, sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Parametrii rețelei cristaline ale nanoparticulelor de ZnO

Probă	A0	tm1	tm4	tm5	tm9	tm6	tm8	tm7	tm2
Temperatură [°C]		60			100			200	
Durată [min]	180	30	60	180	10	20	10	20	30
Dimensiune medie cristalit, [nm]	11,3	8,7	8,4	13,3	17,3	16,5	21,4	23,1	26,4
Crystallite (rms) Strain [%]	0,0	-0,3	0,0	-0,1	0,0	-0,1	0,0	0,0	-1,0
a, [Å]	3,25	3,25	3,26	3,26	3,25	3,25	3,25	3,26	3,25
c, [Å]	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21	5,21
v, [Å]	47,67	47,81	48,04	47,85	47,74	47,76	47,80	48,01	47,74
c/a, [Å]	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
Linia de difracție (100)	Dimensiune cristalit, [nm]	11,85	8,05	13,39	24,12	18,30	20,04	20,04	24,12
	d-space, [Å]	2,81	2,82	2,82	2,81	2,82	2,82	2,82	2,81
Linia de difracție (002)	Dimensiune cristalit, [nm]	20,48	15,79	30,15	47,92	34,71	36,96	36,96	47,92
	d-space, [Å]	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Linia de difracție (101)	Dimensiune cristalit, [nm]	12,33	8,11	14,16	25,13	17,98	19,90	19,90	25,13
	d-space, [Å]	2,47	2,48	2,48	2,47	2,48	2,48	2,48	2,47
Identificat cu JCPDS card	00-036-1451	01-079-0208	01-079-0207, 00-003-0891	00-036-1451	00-005-0664	00-036-1451	00-036-1451	00-036-1451	00-036-1451

Comparând valorile pentru proba obținută prin refluxare (A0) și probele obținute prin metoda de sinteză hidrotermală asistată de microunde (tm 1-9), se observă că dimensiunile parametrilor de rețea rămân constante pentru toate probele analizate (Tabel 3.1).

Dimensiunea medie de cristalit crește odată cu creșterea temperaturii și a duratei de sinteză. Creșterea dimensiunii de cristalit odată cu creșterea temperaturii se explică prin teoria creșterii nucleației cristalelor. Se observă dimensiuni mai mari pentru nanoparticulele obținute prin metoda de sinteză hidrotermală asistată de microunde decât metoda sol-gel cu refluxare, ținând cont de aceeași parametri de temperatură și durată. Dimensiunile de cristalit determinate sunt asemănătoare cu valorile prezentate în literatura de specialitate [3.4].

Probele obținute prin metoda de sinteză hidrotermală asistată de microunde (Fig. 3.10) au fost investigate prin intermediul microscopiei în infraroșu (FT-IR) ale probelor obținute pentru a observa prezența și tipul deformațiilor legăturilor moleculelor.

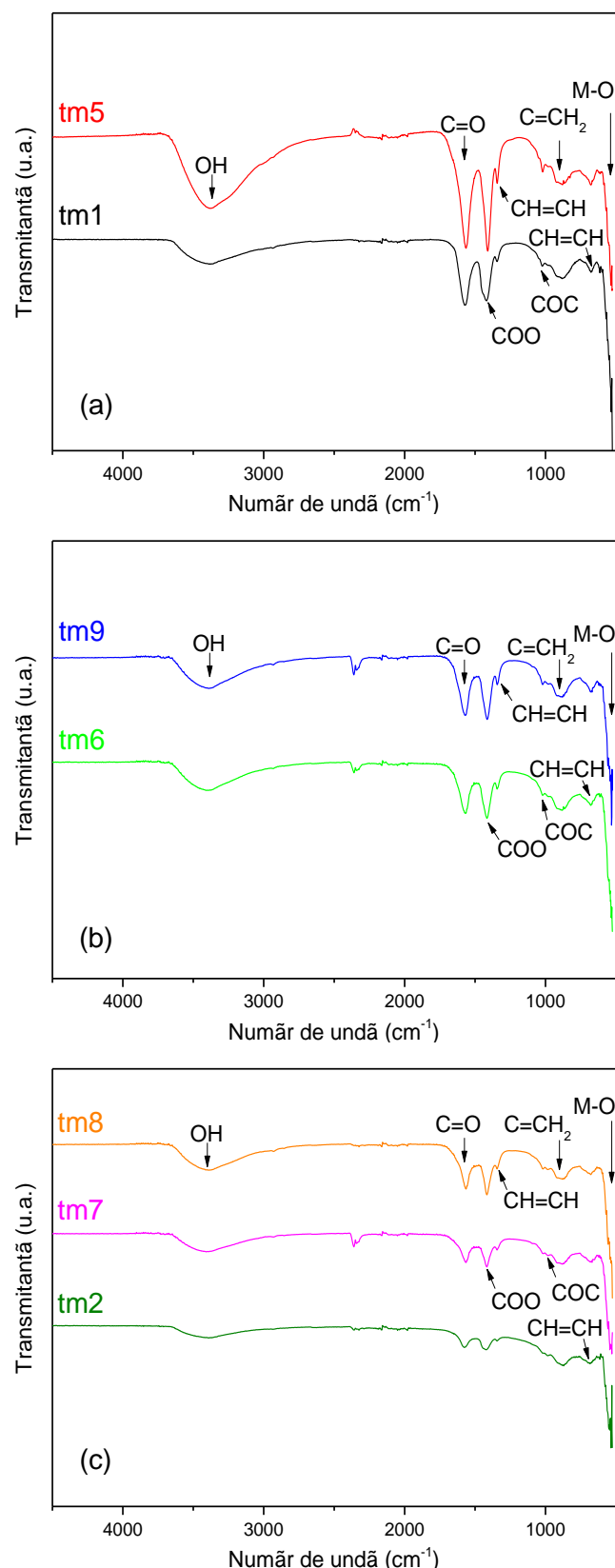
Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Fig. 3.10. Spectrele FTIR ale nanoparticulelor de ZnO sintetizate la temperaturi de 60°C (a), 100°C (b) și 200°C (c)

Spectrele FT-IR obținute prezintă un aspect asemănător cu cel al nanoparticulelor obținute în condiții uzuale. În Figura 3.10, spectrele FTIR evidențiază prezența benzii la numărul de undă 550 cm⁻¹ ce corespunde vibrațiilor de îndoire ale legăturii Zn-O. Se mai observă prezența altor

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

două benzi la 1583 și 1414 cm^{-1} datorate vibrațiilor de alungire simetrică și asimetrică ale anionului acetat, provenit de la acetat de zinc utilizat ca precursor de Zn în sinteza ZnO.

Se observă de asemenea o bandă largă în domeniul 3500-3000 cm^{-1} care poate fi atribuit modurilor de alungire a legăturii -OH din moleculele de apă reziduală adsorbită fizic. Intensitatea acestei benzi crește odată cu creșterea duratei de sinteză, cea mai pronunțată aparținând probei *tm5* care a fost sintetizată pe o durată de 180 minute.

3.2. Filme transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule

3.2.1. Morfologie și structură

Utilizând nanoparticule obținute prin metoda coprecipitării, nanoparticulele de ZnO sintetizate au fost redispersate în metanol 1% wt. Filmele subțiri de ZnO au fost obținute prin metoda de depunere spin-coating pe substraturi de sticlă cu câte un strat (notate F1, F2, F3, F4), respectiv trei straturi (F5, F6, F7, F8) (Fig. 3.11).

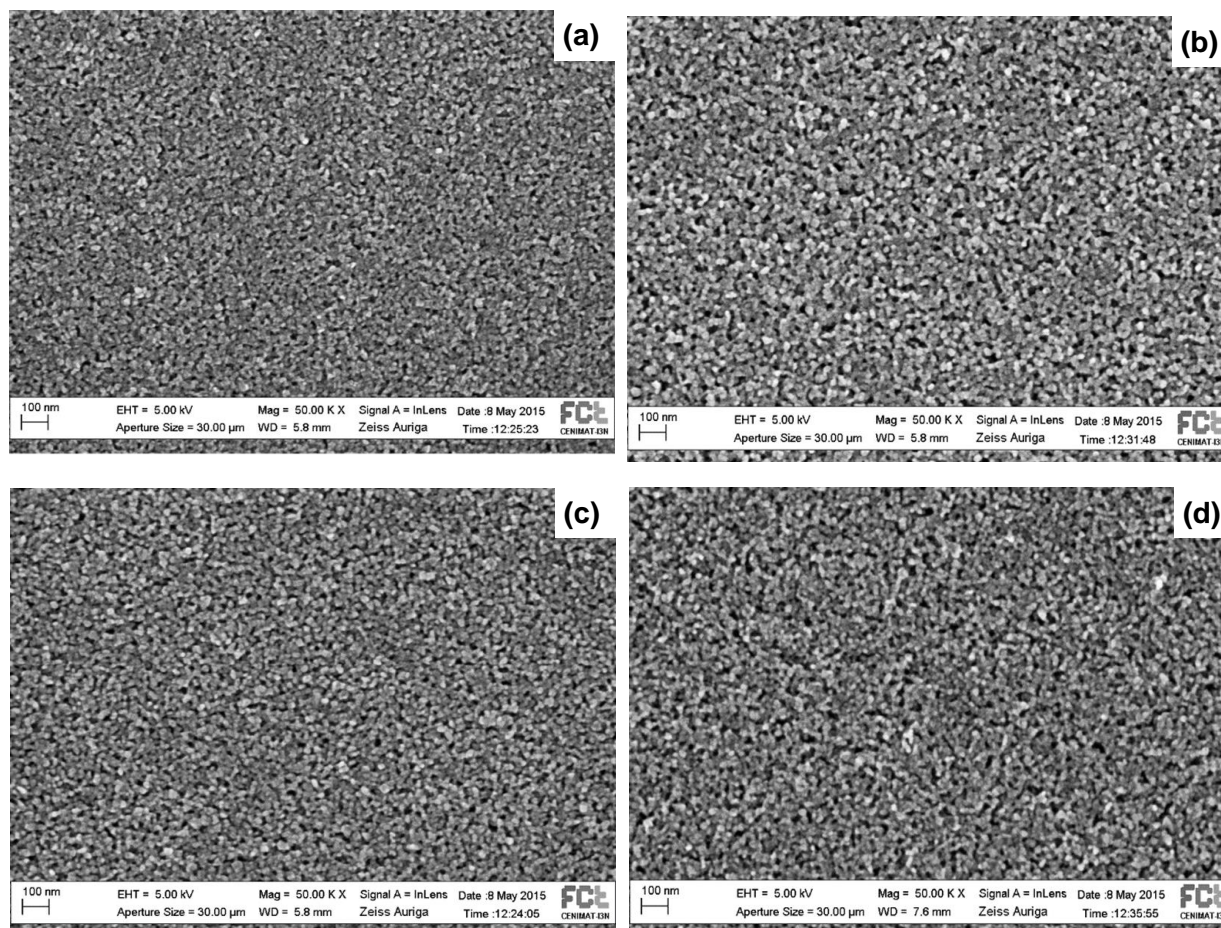


Fig. 3.11. Imagini SEM ale filmelor de ZnO, obținute prin metoda centrifugării, pentru proba *F1* (a), *F2* (b), *F7* (c) și *F8* (d) [1.24]

Condițiile de depunere ale filmelor au variat conform datelor prezentate în Tabelul 3.3.

*Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule***Tabelul 3.3.** Parametrii de sinteză și caracteristicile filmelor de ZnO

Simbolul probei	Numărul de straturi	Viteza de depunere [rpm]	Temperatura de tratament [°C]	Grosimea filmului [nm]	E_g [eV]	R_{ms} [nm]
F1	1	500	120	285	3,278	3,88
F2			180	205	3,226	3,33
F3		1000	120	164	3,284	4,11
F4			180	122	3,262	3,72
F5	3	500	120	880	3,313	4,85
F6			180	570	3,274	5,33
F7		100	120	730	3,323	4,62
F8			180	520	3,316	5,25

Morfologia și grosimea filmelor a fost studiată prin secționarea filmelor cu ajutorul tehnicii SEM-FIB. Imaginile SEM în secțiune sunt prezentate în Figura 3.12.

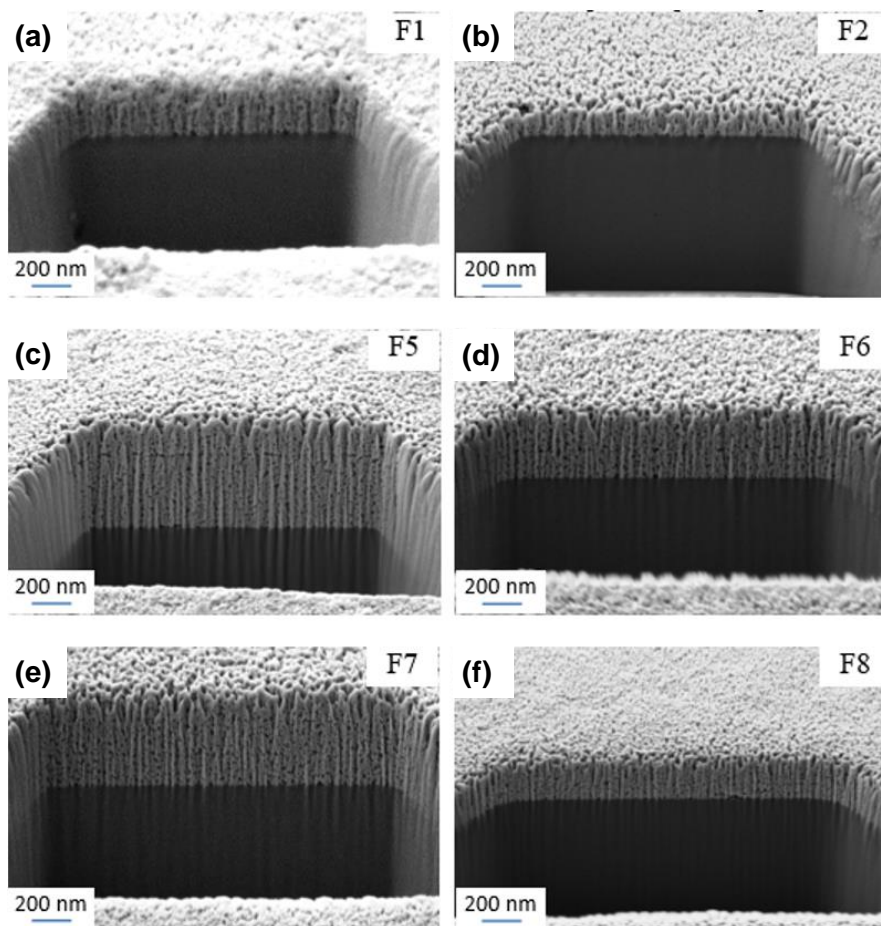


Fig. 3.12. Imagini SEM-FIB în secțiune ale filmelor subțiri de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule[1.24]

Din Figura 3.12 se observă că grosimea filmelor crește odată cu numărul de straturi și descrește atunci când filmele sunt tratate termic la temperatura de 180°C. Se disting grăunți columnari relativ compacți și omogeni după mărime și formă, indiferent de condițiile de depunere.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Mai relevante pentru dimensiunea și diametrele grăunților sunt imaginile obținute prin microscopia de forță atomică (AFM), ce arată grăunți cu diametre între 20 și 60 nm (Fig. 3.13). Se poate observa porozitatea acestora, care este mai ridicată la filmele cu un singur strat față de cele cu trei straturi depuse.

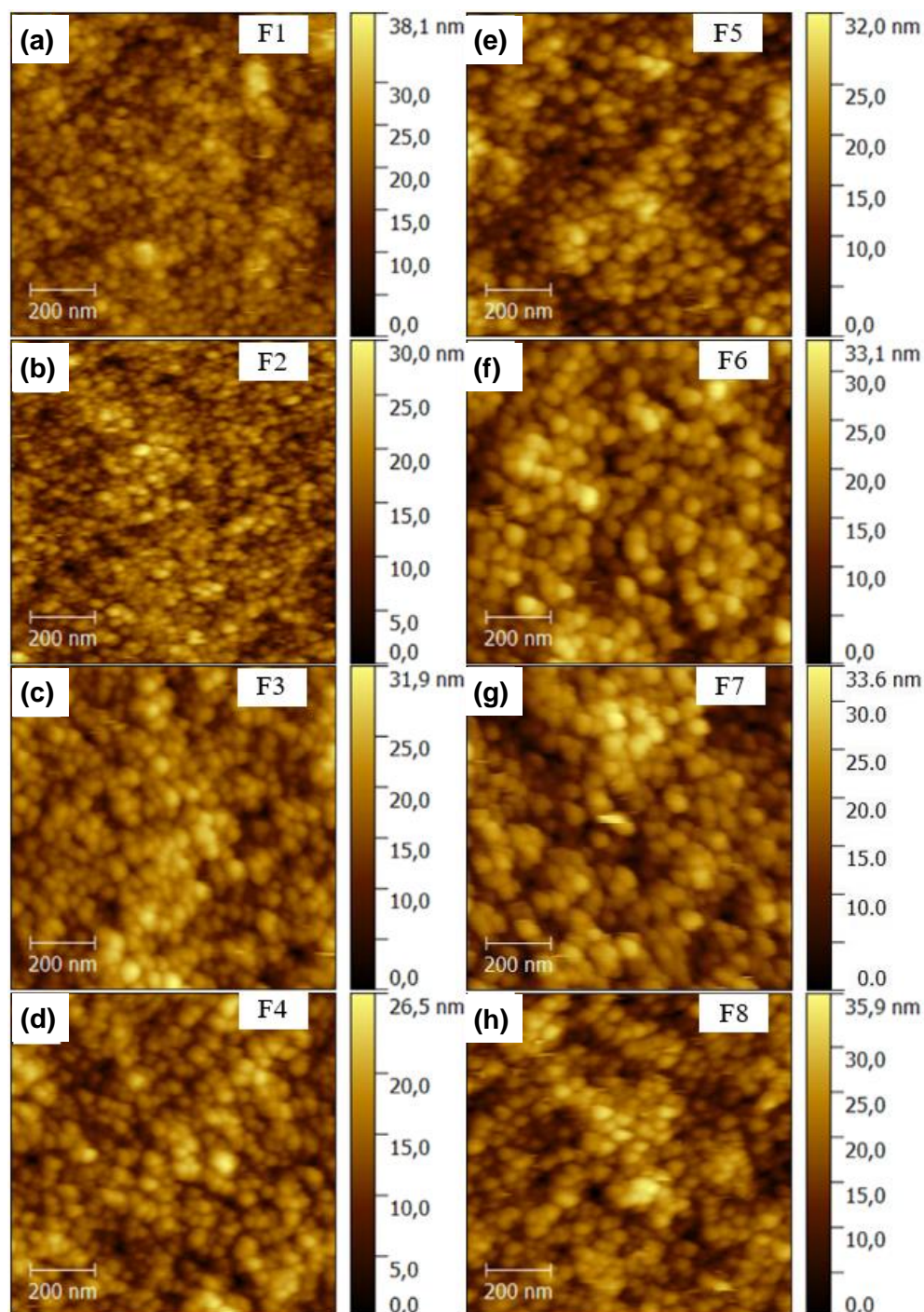


Fig. 3.13. Imagini AFM ale filmelor transparente de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule[1.24]

Rugozitatea probelor *rms* determinată din imaginile AFM variază între 3,3 și 5,33 nm în funcție de viteza de depunere, numărul de straturi și temperatura de tratament.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Difractograma XRD a filmelor ZnO obținute confirmă faza policristalină de wurtzit (Fig. 3.14), distingându-se 3 pic-uri localizate la unghiul 2θ de $31,7^\circ$; $36,2^\circ$ și $56,6^\circ$, acestea corespunzând planelor cristalografice (100), (110) și (101).

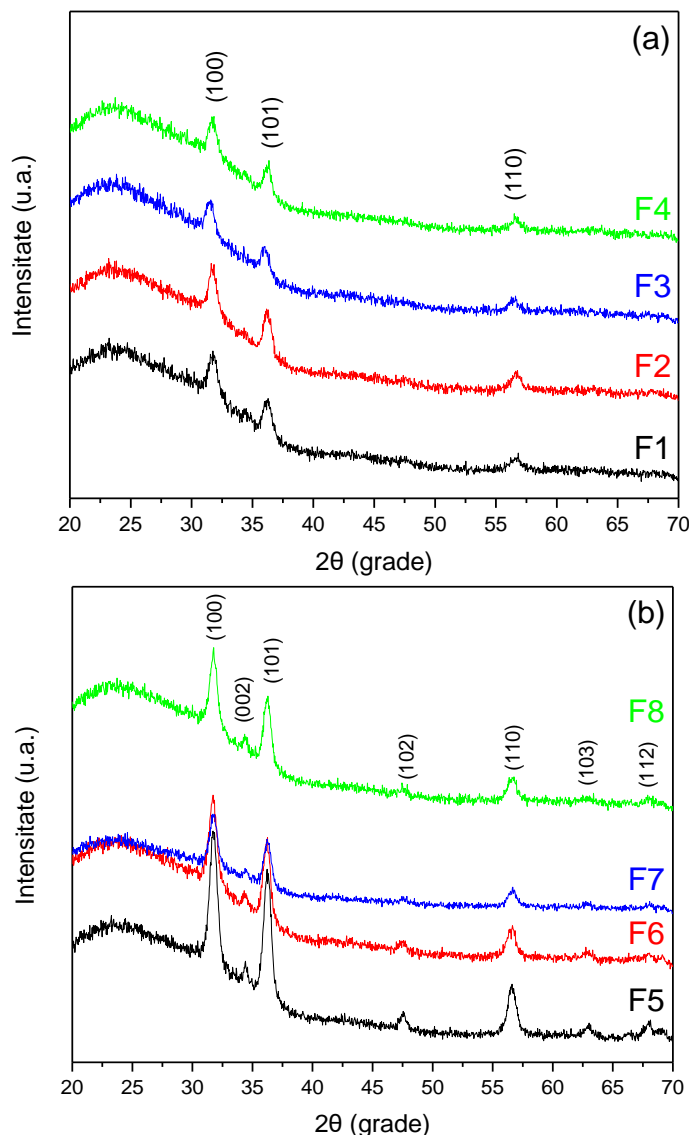


Fig. 3.14. Difractograma XRD a filmelor subțiri de ZnO cu un strat (a) și cu trei straturi (b) [3.5]

Din date de raze X s-a calculat dimensiunea cristalitelor aferentă planelor de difracție ale filmelor prezentate în Figura 3.14. S-au obținut valori cuprinse între 10-13 nm pentru planele (100) și (110), respectiv 70-120 nm pentru planul (101), indicând o creștere anizotropică a cristalelor.

Filmele obținute cu trei straturi prezintă o cristalinitate ridicată față de probele obținute cu un singur strat, valorile parametrilor cristalini, calculate cu ecuației Debye-Scherrer, sunt prezentate în Tabelul 3.4.

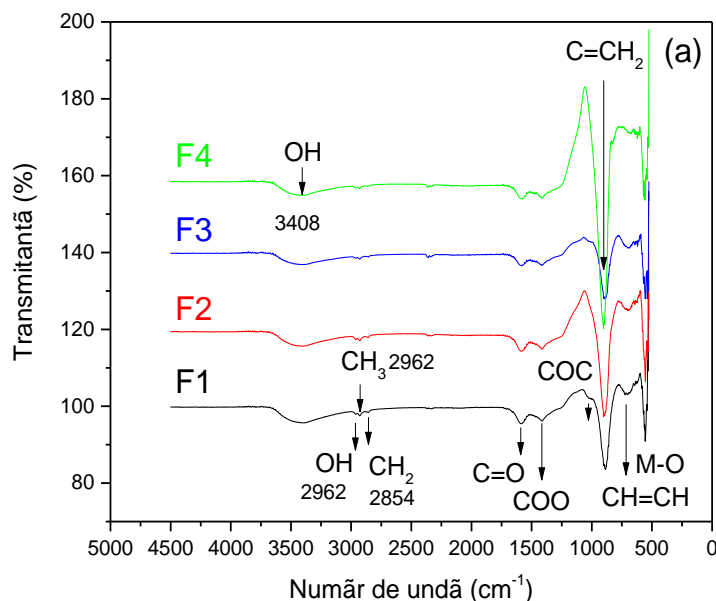
*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***Tabelul 3.4.** Parametrii rețelei cristaline ale filmelor de ZnO

Probă	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Număr straturi	1				3			
Depunere [rpm]	500		1000		500		1000	
Tratament termic [°C]	120	180	120	180	120	180	120	180
a, [Å]	3,25	3,26	3,28	3,26	3,26	3,26	3,26	3,26
c, [Å]	5,20	5,23	5,23	5,22	5,21	5,22	5,21	5,22
v, [Å]	47,71	48,02	48,76	47,97	47,97	48,04	47,97	47,90
c/a	1,600	1,604	1,594	1,601	1,598	1,601	1,598	1,601
(100)	Dimensiune cristalit, [nm]	12,46	10,54	10,54	15,33	23,17	10,86	23,17
	d-space, [Å]	2,82	2,82	2,84	2,82	2,82	2,82	2,82
(002)	Dimensiune cristalit, [nm]	45,2	53,6			27,92	18,87	27,92
	d-space, [Å]	0,02	0,17	0,05	0,06	2,60	2,61	2,60
(101)	Dimensiune cristalit, [nm]	12,69	11,56	12,26	13,09	11,46	11,85	11,77
	d-space, [Å]	2,48	2,48	2,49	2,48	2,48	2,48	2,48
Identificat cu JCPDS card	01-075-1533	01-075-1533	01-075-1533	01-077-2414	01-089-1397	01-079-0208	01-089-1397	01-079-0208

* Dimensiunea de cristalit după planul (002) în cazul probelor F3 și F4 nu poate fi determinată cu precizie, picurile acestora fiind comparabile cu semnalul zgomot al determinării.

Comparând valorile obținute pentru filmele subțiri, se observă că valoarea parametrului rețelei cristaline (*a*) rămâne constant de 3,26 Å pentru toate probele obținute cu trei straturi (F5-F8) și cele obținute cu un strat tratate termic la 180°C (F2, F4), variind sensibil spre o valoare mai mică pentru proba obținută cu 500 rpm (F1) și spre o valoare mai mare pentru proba obținută la 1000 rpm (F3), iar parametrul *c* adoptă valori ce păstrează raportul *c/a* constant de aproximativ 1,6. Dimensiunea de cristalit după planul (100) prezintă cele mai mari valori pentru probele obținute cu trei straturi tratate termic la temperatura mică (120°C) (F5 și F7).

În Figura 3.15, spectrele FTIR ale filmelor depuse de ZnO prezintă benzi la 550 cm⁻¹ ce corespund vibrațiilor de îndoire și alungire a legăturii Zn-O, creșterea intensității acestei benzi datorându-se creșterii grosimii stratului filmelor.



Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

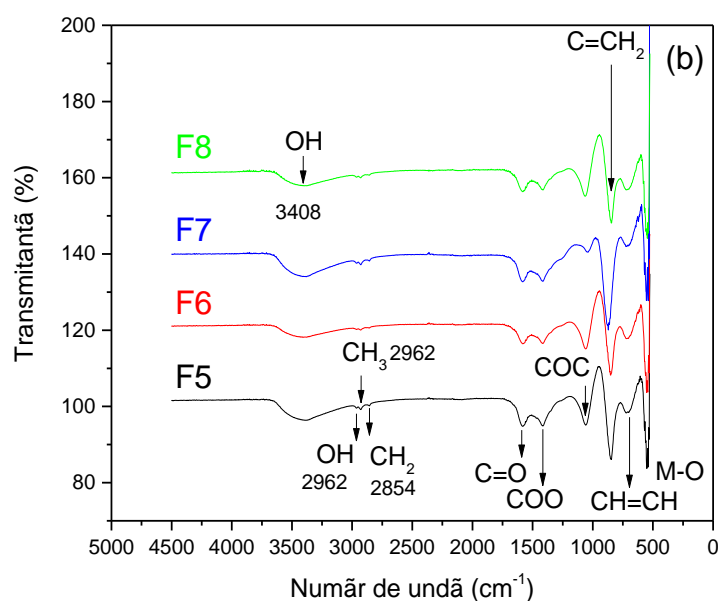
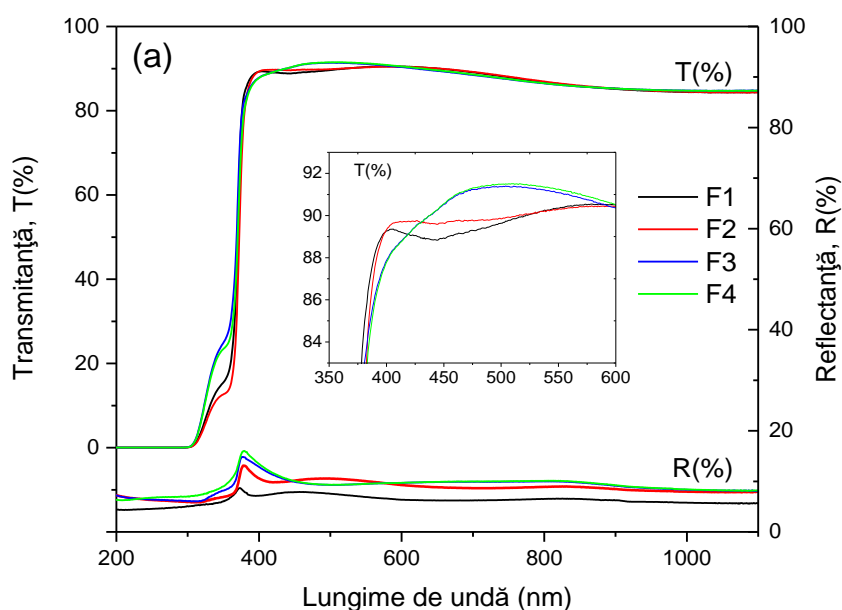


Fig. 3.15. Spectrele FTIR ale filmelor de ZnO cu un strat (a) și trei straturi (b)

Se mai pot observa două benzi intense la numerele de undă 1583 cm^{-1} și 1414 cm^{-1} datorate modurilor de alungire simetrică și asimetrică ale grupării acetat, aceasta nefiind eliminată în totalitate în timpul procesului de spălare. Se mai poate observa o bandă pe un domeniu larg între numerele de undă 3500 cm^{-1} și 3000 cm^{-1} care poate fi atribuit modurilor de alungire a legăturii -OH din moleculele de apă reziduală adsorbite pe suprafața filmelor.

3.2.2. Proprietăți optice

Proprietățile optice de transmitanță și reflectanță în domeniul UV-Vis-NIR (200-1100 nm) ale filmelor subțiri investigate (Fig. 3.16) evidențiază faptul că toate filmele de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule prezintă proprietăți foarte bune de transmisie în domeniul spectrului vizibil, cu valori între 85 și 94%, și valori scăzute ale reflectanței între 5 și 10%, creșterea transmitanței având loc odată cu scăderea grosimii filmelor.



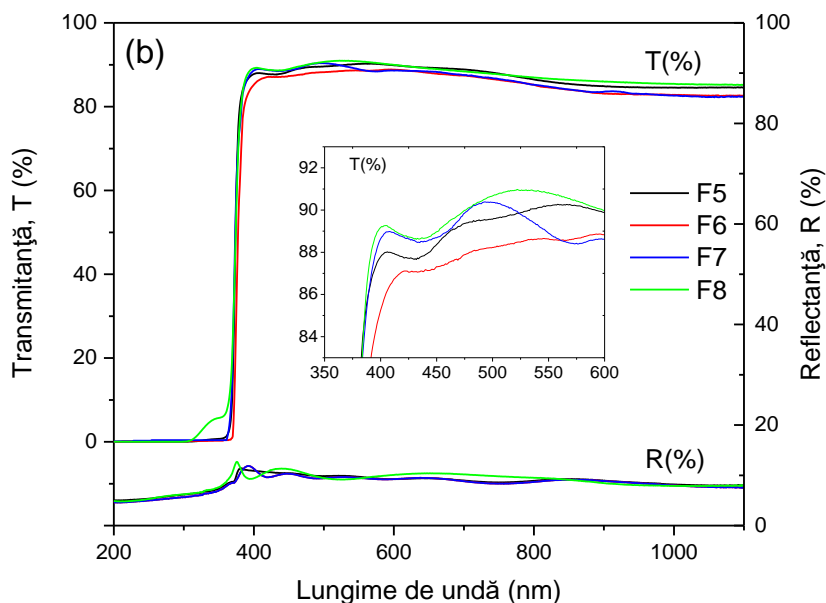
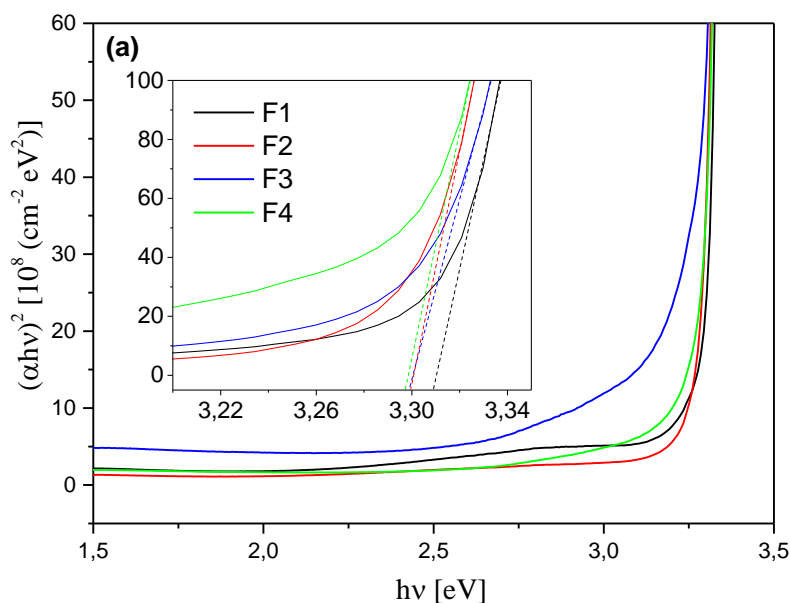
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 3.16. Spectrele de transmitanță și reflectanță ale probelor cu un strat (a) și cu trei straturi (b) [1.24]

În Figura 3.17 sunt ilustrate valorile energiei benzii interzise (E_g), rezultate din variația coeficientului de absorbție α versus energia fotonilor $h\nu$. Valorile obținute pentru energia benzii interzise a filmelor investigate sunt prezentate în Tabelul 3.3., aceste valori fiind cuprinse între 3,226 și 3,323 eV. O grosime mai mare a filmelor obținute a condus la obținerea valorilor mai mari ale E_g . Filmele depuse cu trei straturi prezintă valori crescute cu aproximativ 0,035 eV față de filmele obținute cu un singur strat, care la rândul lor, au valori apropiate de valorile intrinseci ale ZnO.

Tratamentul termic la 180°C a coborât valorile E_g cu aproximativ 0,050 și respectiv 0,040 eV.



Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

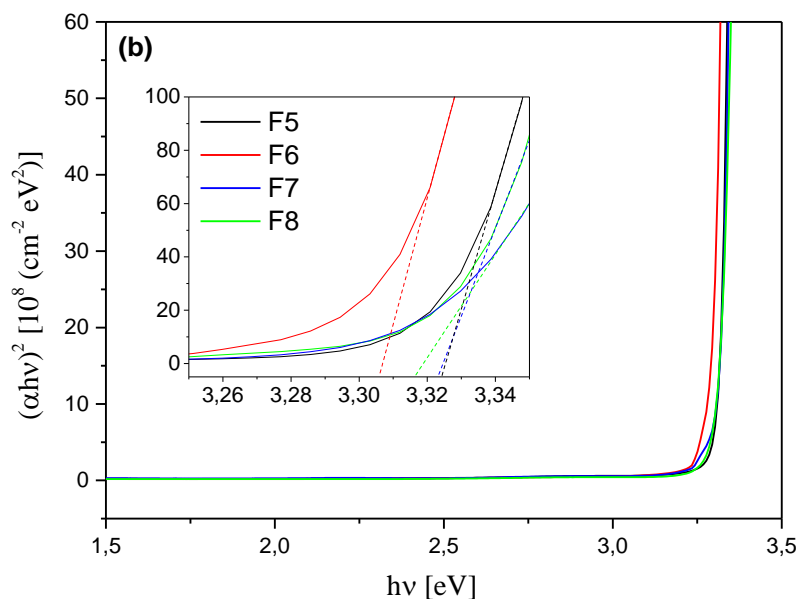
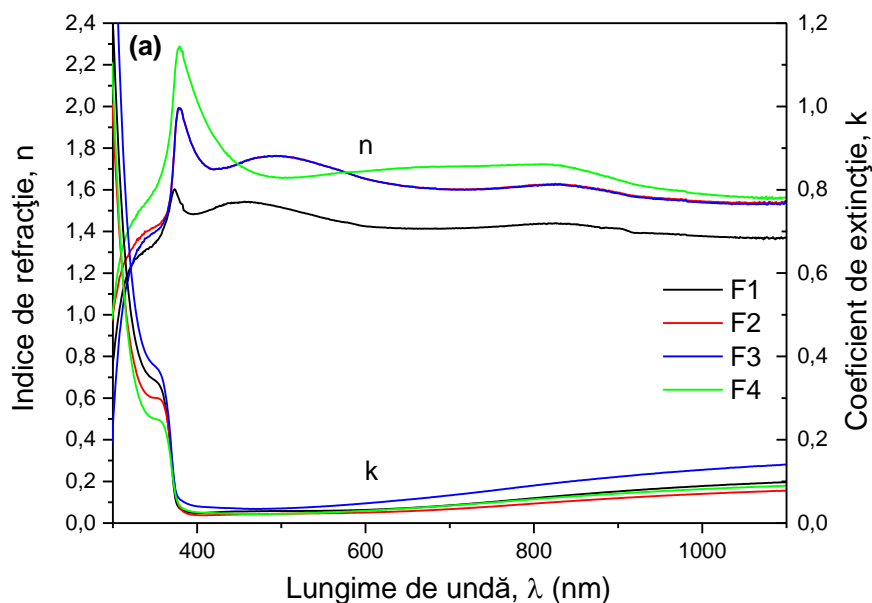


Fig. 3.17. Variația coeficientului de absorbție (α) în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) pentru filmele cu un strat (a) și cu trei straturi (b) [1.24]

Variația indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) în domeniul 300-1100 nm sunt prezentate în Figura 3.18. Indicele de refracție al filmelor arată o dispersie normală în spectrul vizibil. Descreșterea indicelui de refracție se atribuie descreșterii grosimii filmelor.

Efectul vitezei de depunere și a temperaturii de tratament post-depunere asupra indicelui de refracție (n) este mai puternic în cazul filmelor subțiri constituite dintr-un singur strat (F1–F4) decât în cel al filmelor groase cu trei straturi (F5–F8), a căror indici de refracție variază considerabil mai puțin cu lungimea de undă. Valorile n variază între 2,3-1,4 și 1,95-1,55 pentru filmele cu un strat (120-288 nm), respectiv cu trei straturi (520-880 nm). Acest comportament al filmelor groase este datorat gradului mai ridicat de compactare a acestora.



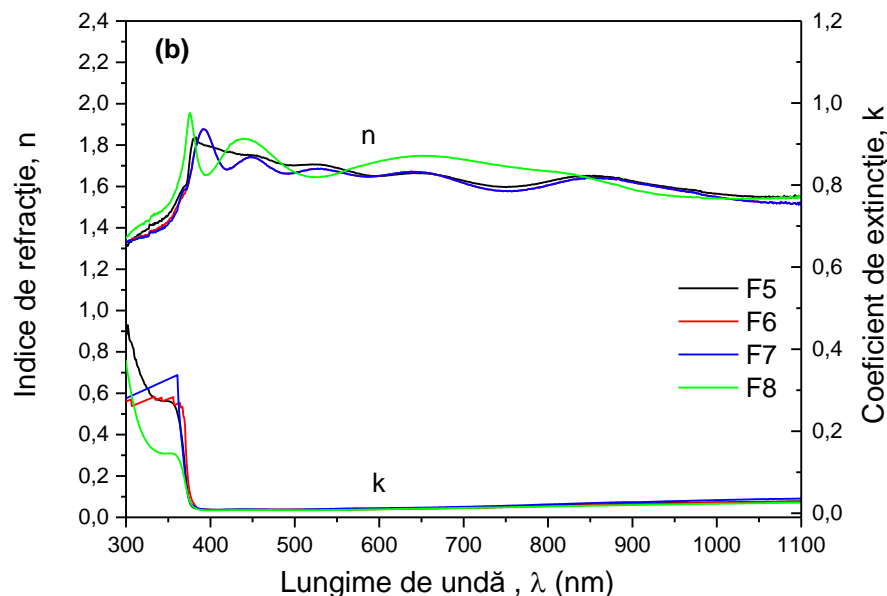
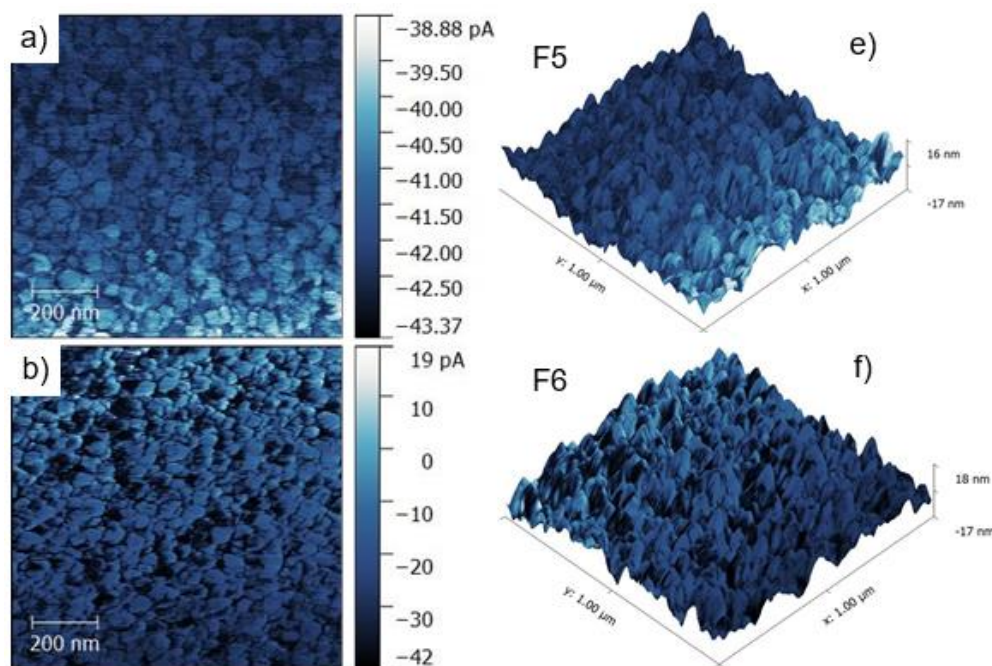
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 3.18. Variația indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) pentru probele cu un strat (a) și cu trei straturi (b)

Aceste valori ale indicelui de refracție (n) și coeficientului de extincție (k) recomandă utilizarea filmelor studiate în electronica transparentă.

3.2.3. Proprietăți electrice

În Figura 3.19 se prezintă variația conductivității electrice, măsurată prin metoda C-AFM 2D, a filmelor de ZnO obținute prin depunerea a trei straturi consecutive, concomitent cu reprezentarea 3D a topografiei suprafeței filmelor.



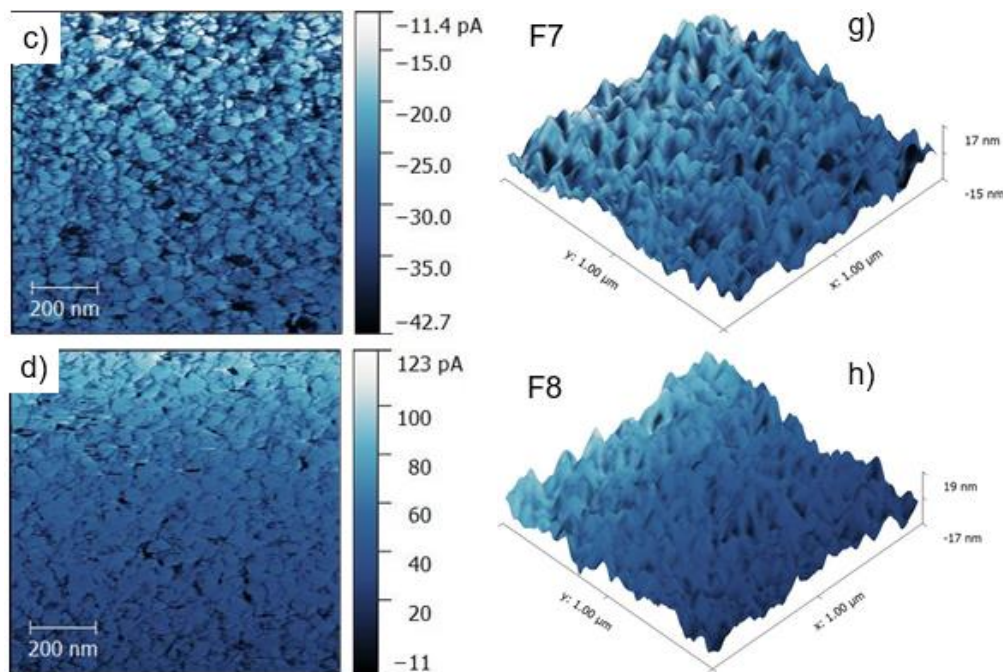
Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Fig. 3.19. Imagini C-AFM ale filmelor de ZnO cu trei straturi F5,F6,F7,F8. În stânga: reprezentare 2D a valorilor conductivității filmelor subțiri (a, b, c, d). În dreapta: reprezentare 3D a suprafeței filmelor (e, f, g, h) [3.5]

Măsurătorile C-AFM prezintă spațial variația intensității curentului electric pentru filmele subțiri de ZnO nedopate, se pot observa puncte negre între grăunți, indicând prezența unor pori. Diferiți gradienti de curent se pot observa funcție de nuanțele de culoare. Cel mai mare gradient de intensitate a curentului a fost înregistrat pentru proba F8.

Influența temperaturii tratamentului efectuat după depunerea filmelor asupra grosimii, rugozității și valorii maxime a curentului măsurat prin metoda C-AFM (Fig 3.19) sunt prezentate în Figura 3.20. Creșterea temperaturii de tratament termic de la 120°C la 180°C a produs schimbări importante asupra parametrilor menționați, în cazul tuturor filmelor studiate [3.5].

În ceea ce privește grosimea filmelor, se poate observa o scădere prin compactare cu aproximativ 20% pentru probele cu un strat (proba F4) și trei straturi (proba F8) depuse la 1000 rpm. O comprimare mai accentuată de 27% (proba F2), respectiv 37 % (proba F6) a fost identificată pentru filmele cu un strat și trei straturi obținute la o viteză de 500 rpm.

Creșterea temperaturii de tratament a indus un comportament simetric, diferit, asupra rugozității probelor în funcție de numărul de straturi depuse. Filmele cu un strat prezintă o descreștere a valorii de rugozitate de 12% și 20% pentru 1000, respectiv 500 rpm, pe când probele obținute cu trei straturi, valorile rugozității au crescut cu aproximativ 9,1 și 8,4 % pentru viteze de depunere de 1000, respectiv 500 rpm.

Odată cu creșterea temperaturii de la 120°C la 180°C cresc valorile conductivității electrice pentru toate probele, în special pentru probele cu trei straturi depuse la 500 rpm. Se observă o creștere a răspunsului pentru curent odată cu creșterea grosimii probelor, cea mai bună conductivitate fiind înregistrată de proba F8.

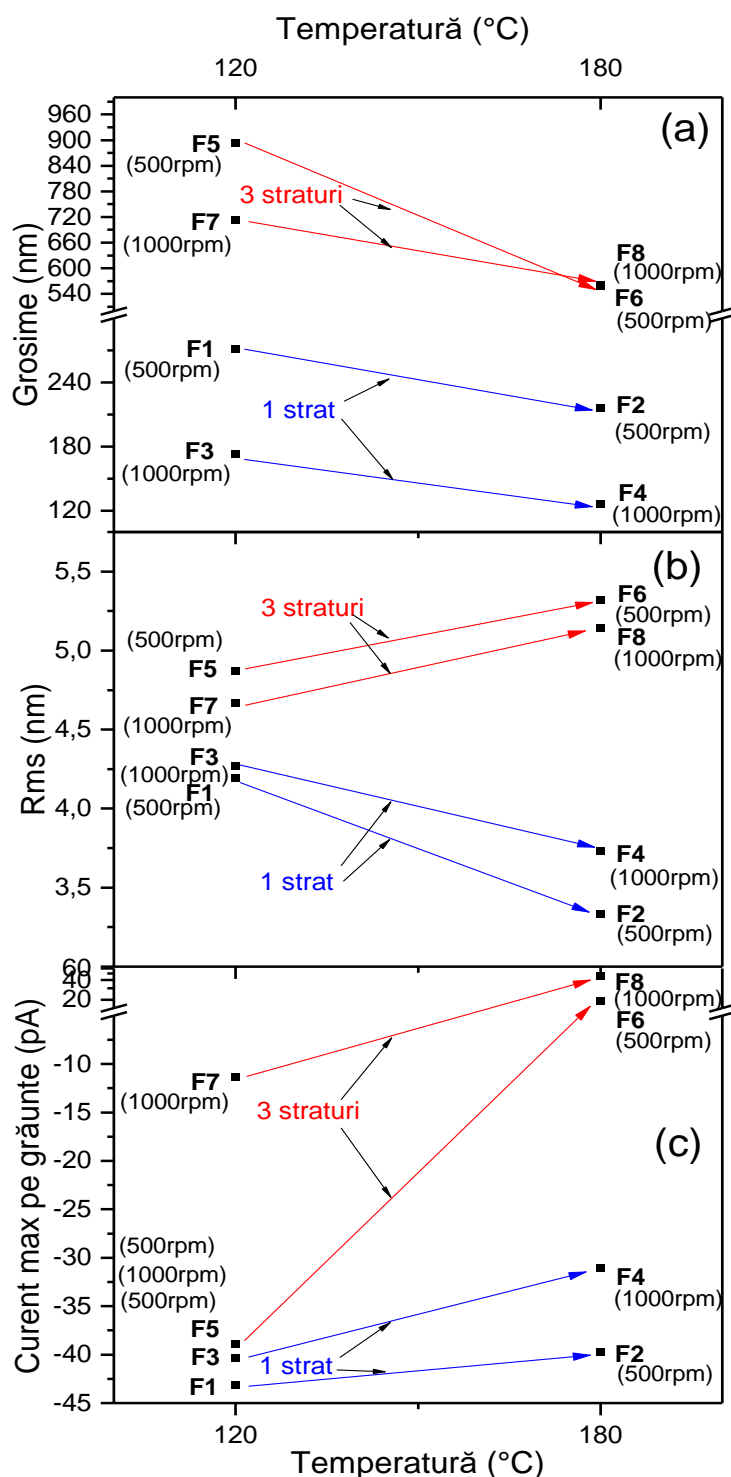
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 3.20. Variația grosimii (a), rugozității (b) și valorii maxime a conductivității (c) filmelor cu temperatura de tratament termic [3.5]

Caracteristica I-U pentru filmele obținute din dispersii de nanoparticule de ZnO după tratament termic în mediu reducător, au fost măsurate la temperatura camerei. Analiza curent-tensiune a fost făcută aplicând două contacte de cupru, contactele fiind depuse la o distanță de 3 mm unul de altul (Fig. 2.8).

Filmele cu grosime mai mică de 700 nm au prezentat valori mari ale rezistivității electrice cu modificări nesemnificative în urma tratamentului în atmosferă reducătoare. Filmele cu grosimi

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

între 730 și 880 nm (probele F5 și respectiv F7) prezintă o dependență liniară a curbei I-U (Fig. 3.21).

Se observă că în cazul probei F5, intensitatea curentului electric măsurat variază monoton liniar cu tensiunea aplicată, pe tot domeniul studiat între -5 și +5 V (Fig. 3.21a), în timp ce în cazul probei F7 există anumite fluctuații.

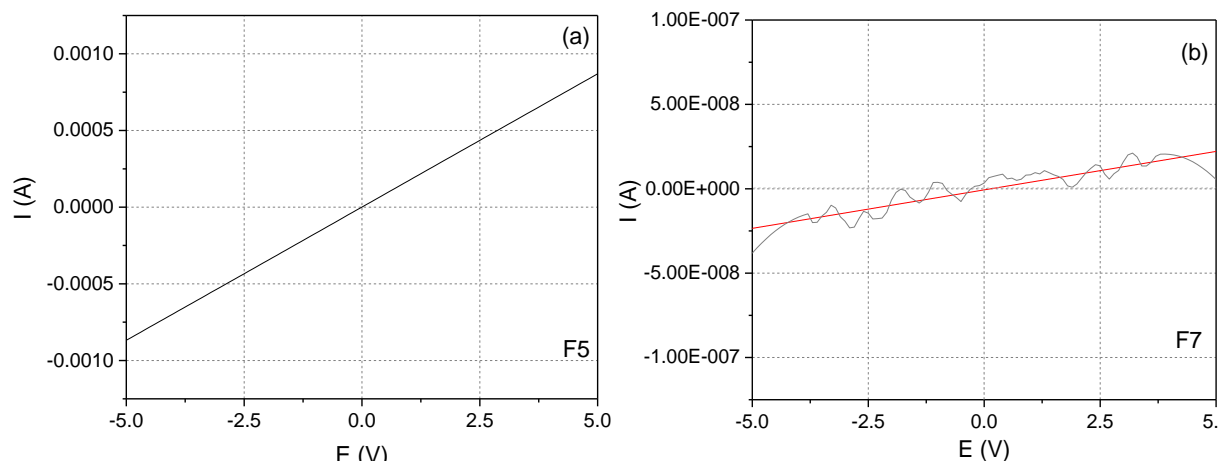


Fig. 3.21. Caracteristicile I-U ale filmelor de ZnO, F5 (a) și F7 (b)

În cazul probei F7 cu grosime de 730 nm, pentru a putea calcula panta curbei de variație I-U a fost aplicat un filtru de netezire (Figura 3.21b). Din Figura 3.21 se observă o simetrie între cadranele graficelor în raport cu polaritatea tensiunii aplicate între contactul de tip Ohmic format de electrodul de Cu și filmul de nanoparticule de ZnO, **ceea ce înseamnă că aceste caracteristici I-U descriu un comportament de condensator.**

Valoarea pantei curbei I-U a crescut semnificativ odată cu creșterea grosimii filmului, de la 700 nm (F7) la 900 nm (F5). Calculele efectuate pe baza ecuațiilor (XII) și (XIII) (Cap. 2.3.3) au condus la valori de $8 \cdot 10^2 \Omega \text{m}$ și $27 \cdot 10^{-3} \Omega \text{m}$ pentru rezistivitatea (ρ) filmelor F7, respectiv F5, ceea ce corespunde unei scăderi a rezistivității cu 6 ordine de mărime.

Figura 3.22 prezintă variația I-U în scară logaritmică pentru proba F5, pentru ambele domenii de polarizare în intervalul -10 și +10 V.

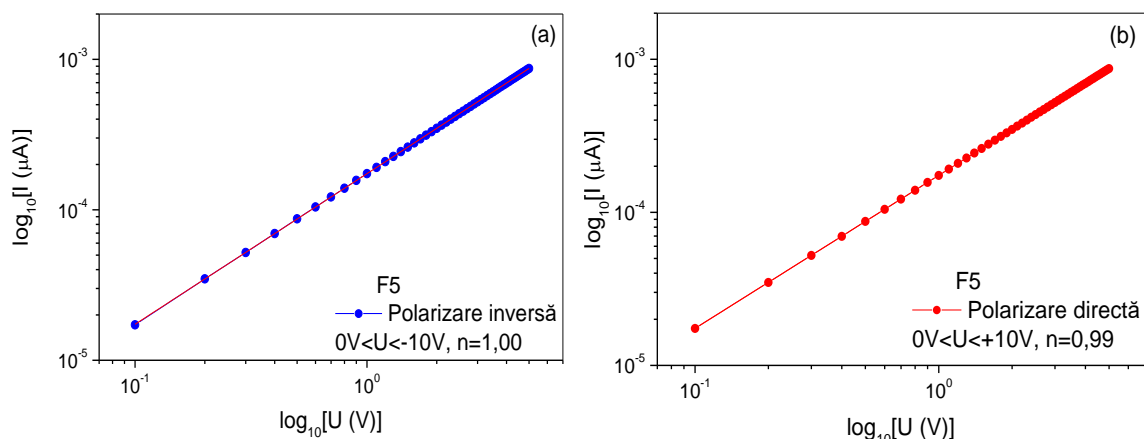


Fig. 3.22. Caracteristicile I-U ale filmului de ZnO notat F5 în scară logaritmică cu grosime de 880 nm, după tratament termic în mediu reducător, în polarizare inversă (a) și în polarizare directă (b)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Din panta dreptei prezentată în Figura 3.22, $m=1$, rezultă că în cazul filmului cu grosime de 880 nm (F5) conducția se desfășoară după un mecanism de tip ohmic pentru ambele sensuri de polarizare directă și inversă.

3.3. Concluzii parțiale

Au fost obținute filme de ZnO cu grosimi cuprinse între 120 și 880 nm, prin depunere centrifugală (spin-coating) pe substrat de sticlă din dispersii coloidale de nanoparticule ZnO sintetizate în laborator prin metoda co-precipitării din soluții de acetat de zinc.

S-a studiat morfologia, dimensiunea și distribuția după dimensiuni, structura cristalină și moleculară, precum și stabilitatea termică a nanoparticulelor sintetizate și utilizate la prepararea dispersiilor folosite la depunerea filmelor.

Dispersiile coloidale utilizate la depunerea filmelor au conținut nanoparticule de ZnO policristaline cu dimensiuni cuprinse între 7,5-24 nm, rezultate prin auto asamblarea nanoparticulelor mono cristaline inițiale formate în „soluția mamă” (3,5-8 nm). Nanoparticulele din dispersia coloidală au avut morfologie aproximativ sferică, dimensiune medie de aproximativ 12 nm și structură cristalină de tip wurtzit.

Filmele obținute au un aspect relativ dens, uniform, fără fisuri, cu grăunți columnari având diametre cuprinse între 20 și 60 nm. Filmele cu trei straturi au o porozitate mai mică decât cele cu un strat, și porozitatea acestora scade în urma tratamentului termic post-depunere la 180°C.

Grosimea filmelor crește odată cu numărul de straturi și descrește odată cu creșterea temperaturii tratamentului post-depunere la 180°C. Rugozitatea (rms) filmelor a variat între 3,3 și 5,33 nm, în funcție de viteza de depunere, numărul de straturi și temperatura de tratament post-depunere (120-180°C).

Dimensiunea cristalitelor filmelor, calculată din date XRD, a variat între 10-15 nm și între 70-120 nm atunci când a fost evaluată în raport cu planele (100) și (110), și respectiv cu planul (101), indicând o creștere anizotropă a cristalitelor. Filmele cu trei straturi (520-880 nm) prezintă o cristalinitate considerabil mai bună în raport cu filmele cu un singur strat (120-285 nm).

Din date FT-IR s-a pus în evidență prezența în film a legăturilor moleculelor de apă și/sau a grupărilor OH, precum și a grupărilor acetat reziduale; intensitatea picurilor acestora scade în cazul probelor tratate termic la 180°C.

Creșterea temperaturii de tratament post-depunere de la 120 la 180°C a influențat diferit rugozitatea probelor, în funcție de numărul de straturi depuse și de viteza de depunere. Filmele cu un strat prezintă o scădere a valorii rugozității cu 12% și 20% pentru 1000 și respectiv 500 rpm, în timp ce pentru probele cu trei straturi, rugozitatea a crescut cu aproximativ 9,1 și 8,4 % atunci când depunerea se face cu viteza de 1000, respectiv 500 rpm.

Filmele obținute prezintă proprietăți optice foarte bune, cu valori între 85 și 94% ale transmitanței în domeniul vizibil și cu valori scăzute ale reflectanței cuprinse între 5 și 10%.

Valorile energiei benzii interzise (E_g) ale filmelor, calculate din spectrele optice, sunt cuprinse între 3,226 și 3,323 eV. Creșterea grosimii filmelor a condus la o ușoară scădere a valorilor transmitanței și la creșterea energiei benzii interzise. Filmele cu trei straturi prezintă valori E_g mai mari cu aproximativ 0,035 eV decât filmele obținute în aceleași condiții cu un singur strat de depunere. Tratamentul termic la 180°C a coborât valorile E_g cu aproximativ 0,040 eV față de probele similare tratate termic la 120°C.

Contribuții la obținerea filmelor subțiri de ZnO din dispersii de nanoparticule

Valorile indicelui de refracție ale filmelor studiate arată o dispersie normală în spectrul vizibil. Efectul vitezei de depunere și a temperaturii de tratament post-depunere asupra indicelui de refracție este mai mic în cazul filmelor mai groase constituite din trei straturi, datorită gradului mai ridicat de compactare. Astfel, acesta variază între 2,3-1,4 și 1,95-1,55 pentru filmele cu un strat (120-288 nm) și respectiv cu trei straturi (520-880 nm).

Aceste valori ale indicelui de refracție (n) și a coeficientului de extincție (k) recomandă utilizarea filmelor studiate în electronica transparentă.

Rezistivitatea electrică a filmelor obținute crește odată cu creșterea temperaturii post-depunere de la 120°C la 180°C, pentru toate probele, în special pentru cele cu trei straturi depuse la 500 rpm. Se observă o comportare mai bună la creșterea grosimii filmelor, cea mai bună conductivitate fiind înregistrată de proba F5 (880 nm), ca rezultat al unei mai bune compactări.

Filmele cu grosime sub 700 nm au prezentat valori mari ale rezistivității electrice și modificări nesemnificative în urma tratamentului în atmosferă reducătoare.

În cazul filmelor cu grosime între 730 și 880 nm (F5 și F7), tratamentul termic în atmosferă reducătoare a condus la o scădere consistentă a rezistivității și evidențierea unei dependențe I-U liniară (Fig. 3.23). Se observă că în cazul probei F5, intensitatea curentului electric măsurat variază monoton liniar cu tensiunea aplicată, pe tot domeniul studiat între -5 și +5 V (Fig. 3.23a), în timp ce pentru proba F7 există anumite fluctuații; mecanismul de conducție pentru aceste probe fiind de tip ohmic.

În cazul probelor s-a pus în evidență **un comportament de condensator**.

Valoarea rezistivității (ρ) a variat de la $8 \cdot 10^2 \Omega \text{m}$ la $27 \cdot 10^{-3} \Omega \text{m}$ pentru filmele F7 (700 nm) și F5 (900 nm), ceea ce corespunde unei scăderi a rezistivității cu 6 ordine de mărime.

CAPITOLUL 4

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA DIN SOLUȚIE ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR NANOSTRUCTURATE 2D PE BAZĂ DE ZnAl-HDL

În acest capitol se prezintă morfologia, structura și proprietățile optice, electrice și fotocatalitice ale filmelor de ZnAl-HDL obținute prin creștere din baia chimică și prin metoda hidrotermală. S-a studiat influența substratului, concentrației soluțiilor de precursori, duratei și temperaturii de creștere asupra tipurilor de nanostructurare (1D și 2D) ale filmelor obținute (Tabel 4.1) și corelația cu proprietățile lor.

4.1. Morfologie și compoziție chimică

Morfologia nanostructurilor 2D de tip ZnAl-HDL este influențată de o serie de factori experimentali precum natura substratului, compoziția și concentrația soluțiilor, temperatura și durata de sinteză. În tabelul 4.1 este reprezentată simbolizarea probelor obținute prin metoda CBD în diferite condiții experimentale.

Tabelul 4.1. Simbolizarea filmelor de tip ZnAl-HDL obținute prin CBD

Nr. Crt.	Nume probă	Substrat	Raport molar precursori [Zn ²⁺]:[HMTA]	Durată sinteză [min.]
1.	S1-11	S1	[0,04M]:[0,04M]	60
2.	S1-12			120
3.	S1-22		[0,04M]:[0,04M] (ajustare pH)	120
4.	S1-31		[0,025M]:[0,025M]	60
5.	S1-32			120
6.	S1-42		[0,025M]:[0,025M] (ajustare pH)	120
7.	S1-52		[0,025M]:[0,0125M]	120
8.	S1-62			120
9.	S1-63		[0,025M]:[0,0125M] (ajustare pH)	225
10.	S1-63R			225 cu împrăștiere
11.	S2-12a	S2	[0,04M]:[0,04M]	120
12.	S2-12			120
14.	S2-42a		[0,025M]:[0,025M] (ajustare pH)	120
15.	S2-62			120
16.	S2-63		[0,025M]:[0,0125M] (ajustare pH)	225
17.	S2-63R			225 cu împrăștiere
18.	S3-11	S3	[0,04M]:[0,04M]	60
19.	S3-12			120
20.	S2-62		[0,025M]:[0,0125M] (ajustare pH)	120
21.	S3-63			225
22.	S3-63R			225 cu împrăștiere
25.	S4-31	S4	[0,025M]:[0,025M]	60
26.	S4-32			120
27.	S4-62		[0,025M]:[0,0125M] (ajustare pH)	120
28.	S4-63			225
29.	S4-63R			225 cu împrăștiere
30.	S5-11	S5	[0,04M]:[0,04M]	60
31.	S5-12			120
32.	S5-21		[0,04M]:[0,04M] (ajustare pH)	60
33.	S5-22			120
34.	S5-31		[0,025M]:[0,025M]	60
35.	S5-32			120
36.	S5-62		[0,025M]:[0,0125M] (ajustare pH)	120
37.	S5-63			225
38.	S5-63R			225 cu împrăștiere

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

În Figura 4.1 sunt ilustrate imaginile SEM ale filmelor depuse din soluție timp de 60 minute, pe diferite substraturi. Se observă că aceste filme adoptă două tipuri de morfologii, și anume morfologii de tip 2D (nano-foi, nano-pereți) și de tip 1D (nanofire). Astfel, pe substratul de tip S1 predomină morfologia de tip nano-foi autoasamblate în structuri similare unor foi de varză [4.1-4.2] (S1-11), pe substratul de tip S3 se observă o creștere a numărului de nanofire (cu diametre între 20-30 nm) (S3-11), în timp ce filmul crescut pe substratul de tip S5 prezintă o pondere sensibil egală și distribuție uniformă a celor două tipuri de morfologii 1D și 2D (S5-11).

La creșterea duratei de sinteză (120 min), în cazul probei crescute pe substratul S1, se observă o creștere în dimensiuni a suprafeței și grosimii nanostructurilor 2D, cu formarea de nanofire (S1-12). În cazul probelor obținute pe substraturile S3 și S5 (S3-12 și S5-12) se observă formarea unor nanostructuri 2D multistrat cu dimensiuni mai mari (suprafețe de aproximativ 3-4 μm și grosimi de aproximativ 50-60 nm), care au precipitat pe suprafața stratului format în primele 60 minute de creștere.

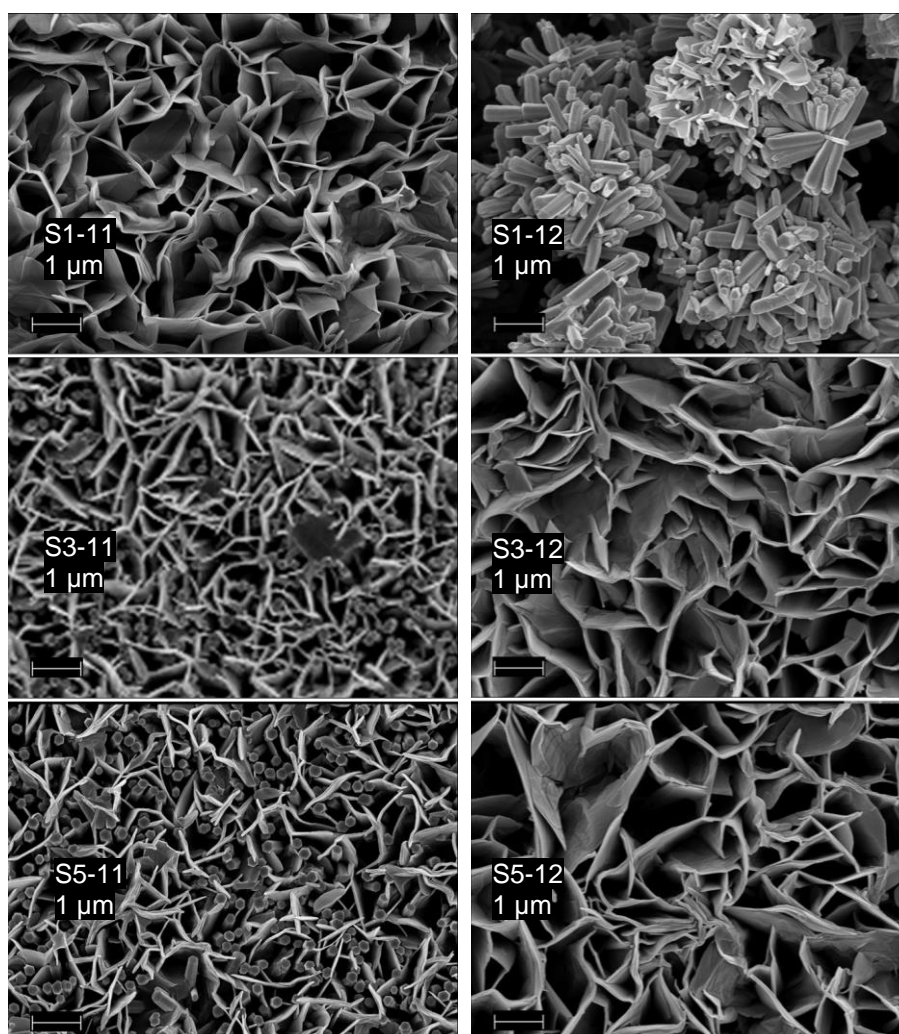


Fig. 4.1. Imagini SEM ale filmelor crescute pe substraturile S1, S3 și S5 din soluție [0,04M]:[0,04M] timp de 60 min (S1-11, S3-11, S5-11) și 120 minute (S1-12, S3-12, S5-12)

În Figura 4.2 sunt prezentate imagini SEM și EDX ale filmului S5-11 crescut timp de 60 minute pe substratul S5. Imaginea în secțiune indică o grosime a stratului ZnAl-HDL de 23 μm (Fig. 4.2a). În același timp, se observă pe suprafața filmului că structurile 2D au crescut perpendicular pe substrat.

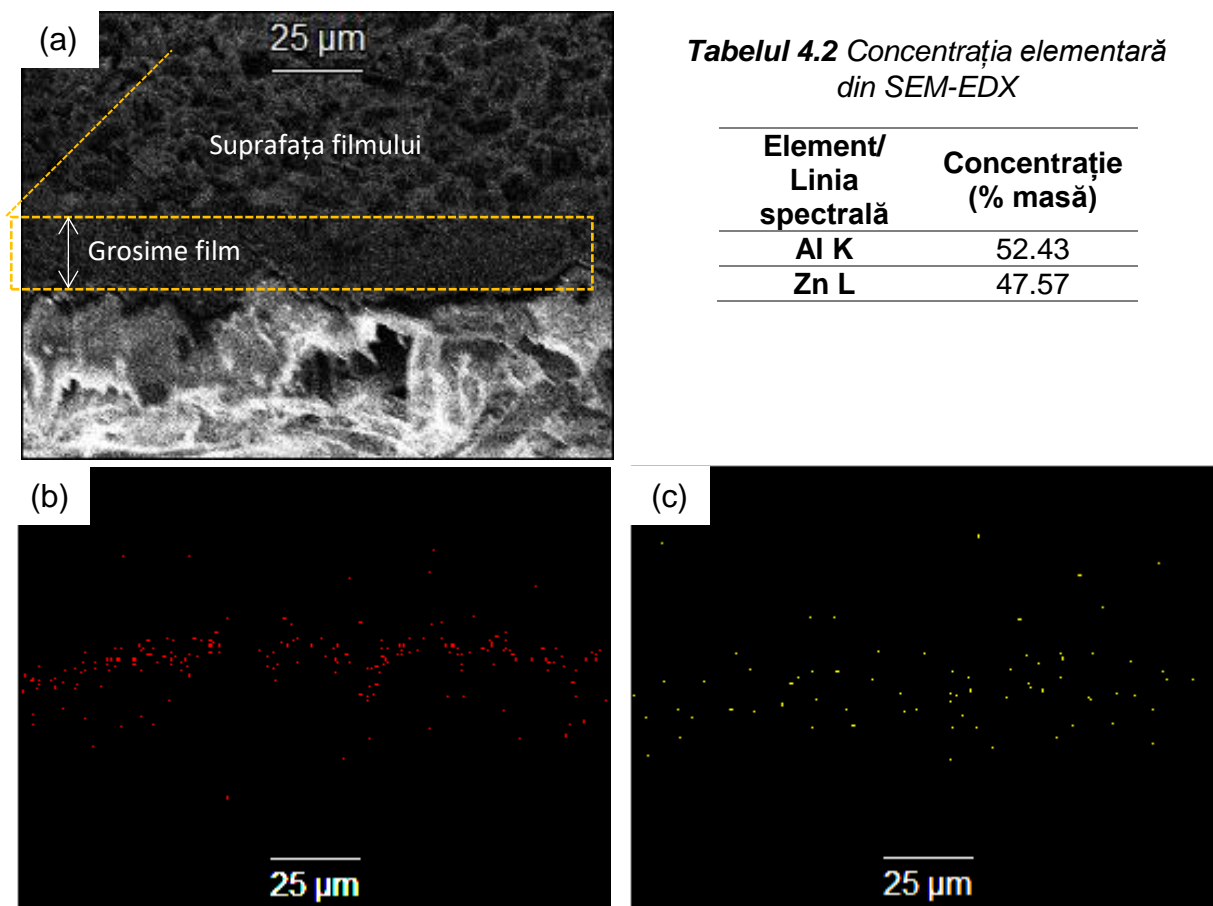
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 4.2. Imagine SEM (a) și EDX ilustrând distribuția prezenței elementelor Zn (b) și Al (c) în stratul ZnAl-HDL al probei S5-11

Imaginile din Figurile 4.2 b-c confirmă faptul că filmul crescut pe substrat este constituit din aluminiu și zinc, confirmând formarea nanostructurilor ZnAl-HDL.

În Figura 4.3 se prezintă imaginile SEM ale filmelor crescute din soluție cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu pH ajustat, sintetizate timp de 225 minute, pe aceleași substraturi ca și cele menționate mai sus (S1, S3 și S5), cu și fără împrăștierea soluției de creștere. Se observă că filmele adoptă, în majoritatea cazurilor, o morfologie de tip nano-plachete. Astfel, pe substratul de tip S1 predomină nano-plachetele subțiri (grosime de aproximativ 220 nm) în cazul creșterii fără împrăștierea soluției (S1-63) și nano-plachete groase (grosime de aproximativ 200 nm) în cazul creșterii cu împrăștierea soluției (S1-63R).

În cazul filmelor crescute pe substratul S3 fără împrăștierea soluției se observă prezența unui film inițial format din nanostructuri 2D mici și subțiri interconectate peste care au crescut nanostructuri 2D de tip plachete interconectate (S3-63). Împrăștierea soluției de creștere a condus la scăderea grosimii acestor plachete interconectate, de la 300-700 (S3-63R) nm la aproximativ 100 nm (S3-63R). În cazul filmelor crescute pe substratul de tip S5 se observă o mare diferență în morfologie atunci când soluția de creștere este împrăștiată, și anume se constată formarea de microbaghete având lungime de până la maxim 5 μm și diametru de aproximativ 1 μm, autoasamblate în structuri similare unor măciuci (S5-63R).

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

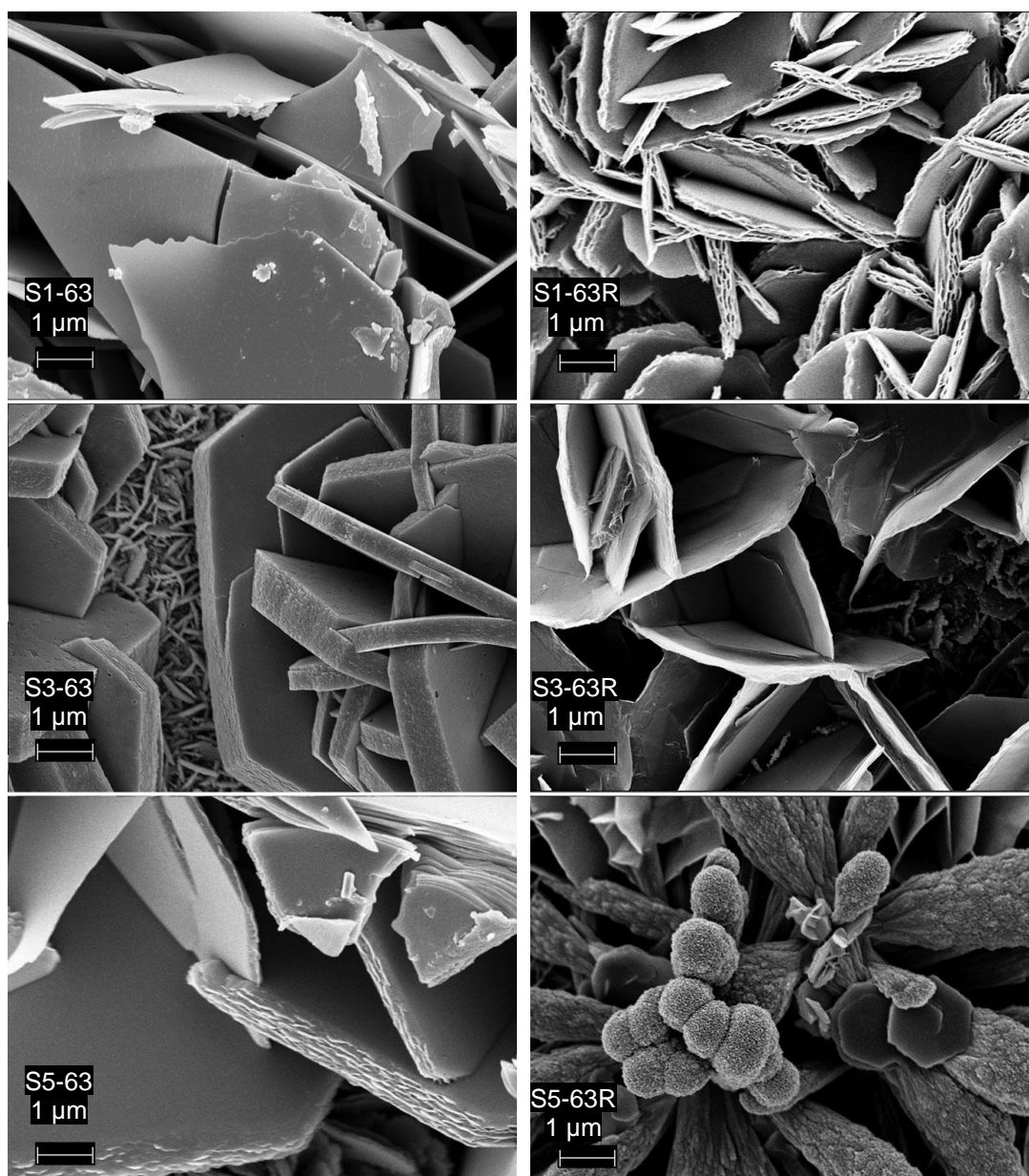


Fig. 4.3. Imagini SEM ale filmelor crescute din soluție [0,025M]:[0,0125M] cu pH ajustat timp de 225 minute, fără înprospătarea soluției (imagini stânga) și cu înprospătarea soluției (imagini dreapta)

După cum se poate observa din Fig. 4.3, grosimea, forma și orientarea nanoplachetelor variază în funcție de tipul substratului, de la nanoplachete subțiri neuniforme cu orientări diferite (pe substrat S1) la nanoplachete mai groase cu formă poliedrică simetrică și orientare aproximativ perpendiculară pe substrat (substrat S3) și la plachete multistrat groase (substrat S5). Rezultatele sunt asemănătoare cu cele obținute de Dutta și colaboratorii [1.58].

Influența compoziției și concentrației soluției precursorare asupra morfologiei și structurii filmelor de tip HDL obținute este prezentată în Figura 4.4. În vederea determinării compoziției optime a soluției de creștere, a fost variată concentrația și rapoartele molare ale diferiților compuși adăugați în baia chimică de sinteză, Zn^{2+} :HMTA, astfel: [0,04M]:[0,04M], [0,025M]:[0,025M] și [0,025M]:[0,0125M] cu sau fără ajustarea pH-ului (Tabel 4.1).

Imaginile SEM ale filmelor sintetizate pe substraturi de tip S1 indică o schimbare importantă de morfologie atât la schimbarea concentrației soluției de precursori, cât și la schimbarea pH-ului

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

acesteia (Fig. 4.4). Creșterea din soluții cu raport molar $[0,04M]:[0,04M]$ (S1-12) și $[0,025M]:[0,025M]$ (S1-31), la durate de 120 min, conduce la formarea de nanoroduri autoasamblate peste un strat de bază continuu format din plachete subțiri crescute perpendicular pe substrat.

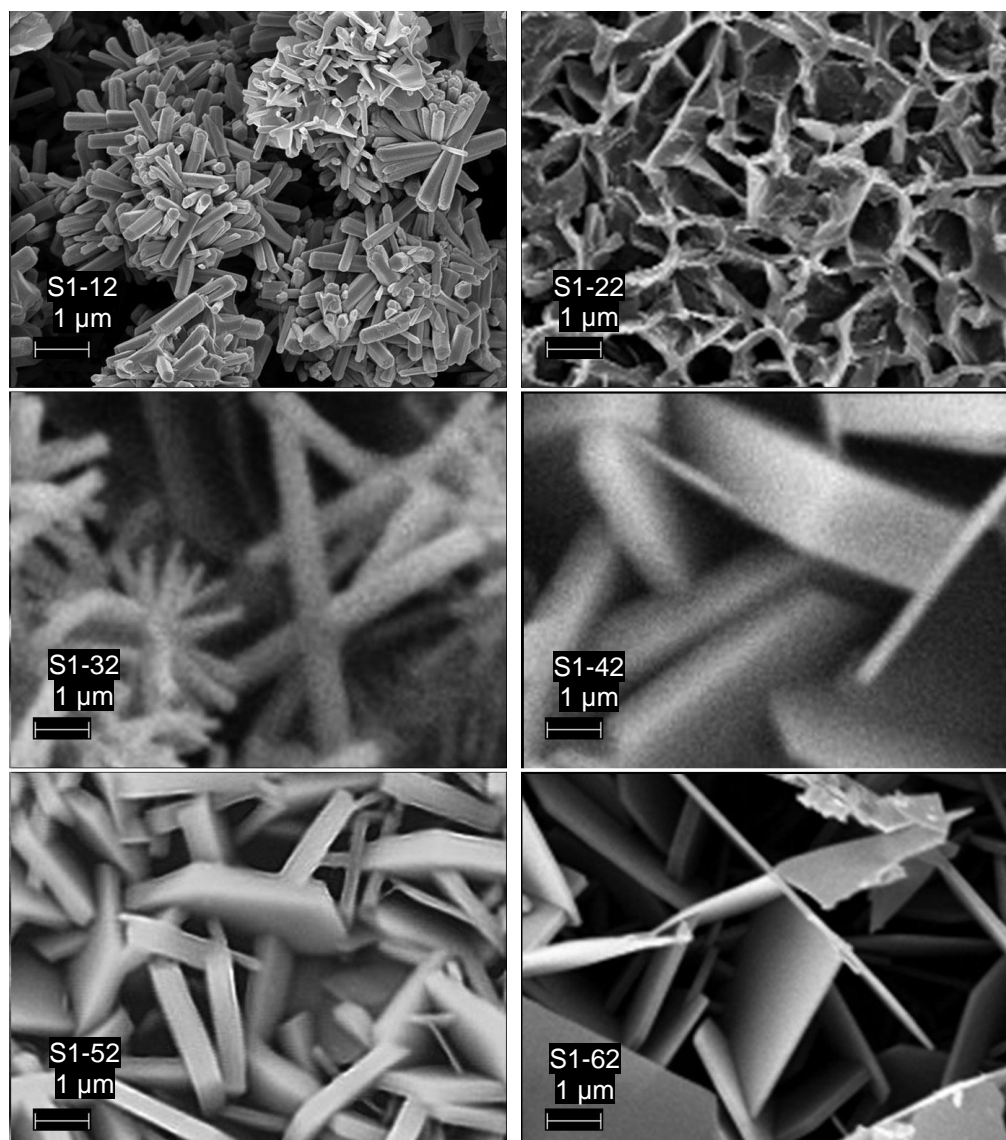


Fig. 4.4. Imagini SEM ale filmelor crescute 120 de minute din soluții cu diferite rapoarte molare ale precursorilor: $[0,04M]:[0,04M]$ (S1-12, S1-22), $[0,025M]:[0,025M]$ (S1-32, S1-42) și $[0,025M]:[0,0125M]$ (S1-52, S1-62), fără ajustarea pH-ului (coloana din stânga) și cu ajustarea pH-ului (coloana din dreapta)

În cazul ajustării pH-ului (aproximativ 10), morfologia acestor probe se schimbă semnificativ, lipsesc asociațiile de nanofire de la suprafață și se modifică aspectul și dimensiunile plachetelor (S1-22, S1-42, S1-62). Astfel, utilizarea concentrației de $[0,04M]:[0,04M]$ a condus la obținerea de morfologii de nanoplachete subțiri cu suprafața mică HDL, datorită numărului mare de nuclee de cristalizare. În cazul probei obținute cu raportul molar $[0,025M]:[0,0125M]$ (S1-42) se observă lipsa formațiunilor de nanofire autoasamblate, filmul fiind format doar din plachete iar ajustarea pH-ului a avut ca efect creșterea suprafeței plachetelor concomitent cu scăderea grosimii acestora.

Morfologii diferite se obțin pentru filmele Al-ZnHDL crescute prin metoda hidrotermală în autoclavă, așa cum se observă în Figura 4.5, pentru probele crescute pe substrat S1 timp de 17

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

ore. Se observă morfologii de tip nanoplachte prismatice hexagonale, similar particulelor de ZnO obținute în mod convențional, autoasamblate relativ dezordonat într-un strat discontinuu.

Concentrația soluției influențează în primul rând dimensiunea nanoplachetelor. Astfel, diagonala plachetelor hexagonale scade de la 3 μm (Fig. 4.5a) la $\sim 1.5 \mu\text{m}$ (Fig. 4.5b) la diluarea la jumătate a concentrației precursorilor în soluția de creștere. Scăderea concentrației soluției conduce și la formarea de plachete mult mai mari, autoasamblate în structuri asemănătoare unor *foi de varză* (Fig. 4.5b). Morfologia probei crescută din soluție [0,04M]:[0,04M] (Fig. 4.5a) este asemănătoare cu cea a compușilor de tip HDL [1.69].

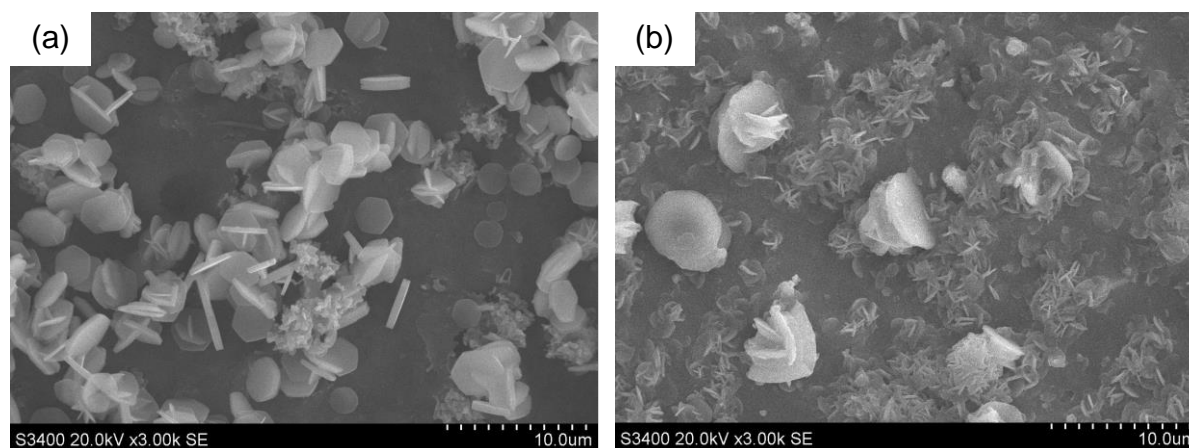


Fig. 4.5 Imagini SEM ale nanostructurilor obținute prin metoda hidrotermală, timp de 17 ore, cu raport molar Zn:HMTA de [0,04M]:[0,04M] în soluția precursoră: fără ajustare de pH (H1-14) (a) și cu ajustare de pH (H1-44) (b)

Grosimea plachetelor 2D din filmele obținute prezentate mai sus a fost măsurată cu aplicația “ImageJ” asociată metodei de microscopie electronică SEM, pe baza analizei imaginilor SEM, așa cum este exemplificat în Figura 4.6.

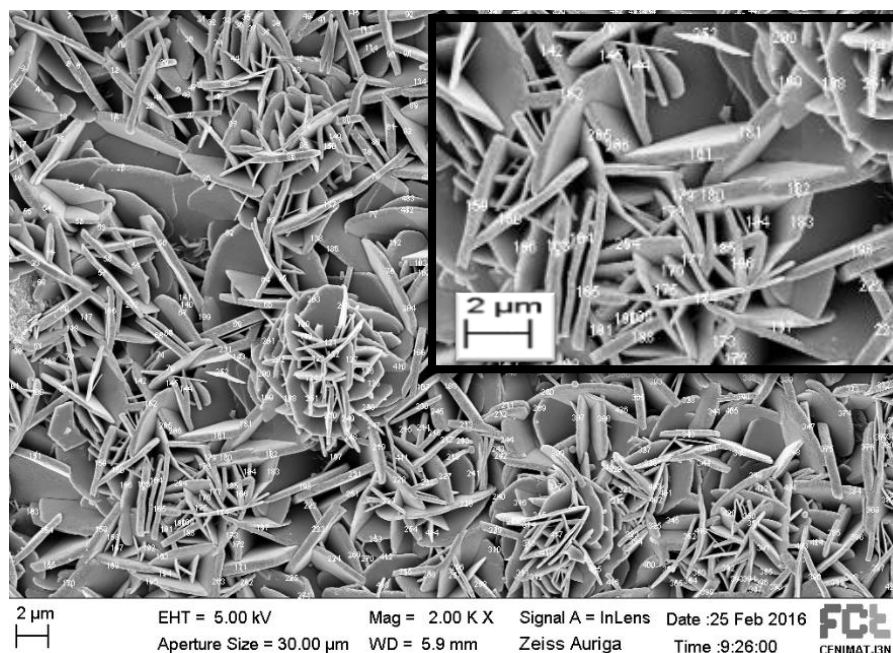


Fig. 4.6. Imagine SEM cu indicarea grosimii plachetelor 2D măsurată cu aplicația “ImageJ” (proba S1-63R)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Variația numărului și a grosimii plachetelor 2D crescute pe substraturile de tip S1 și S5 este prezentată în Figura 4.7.

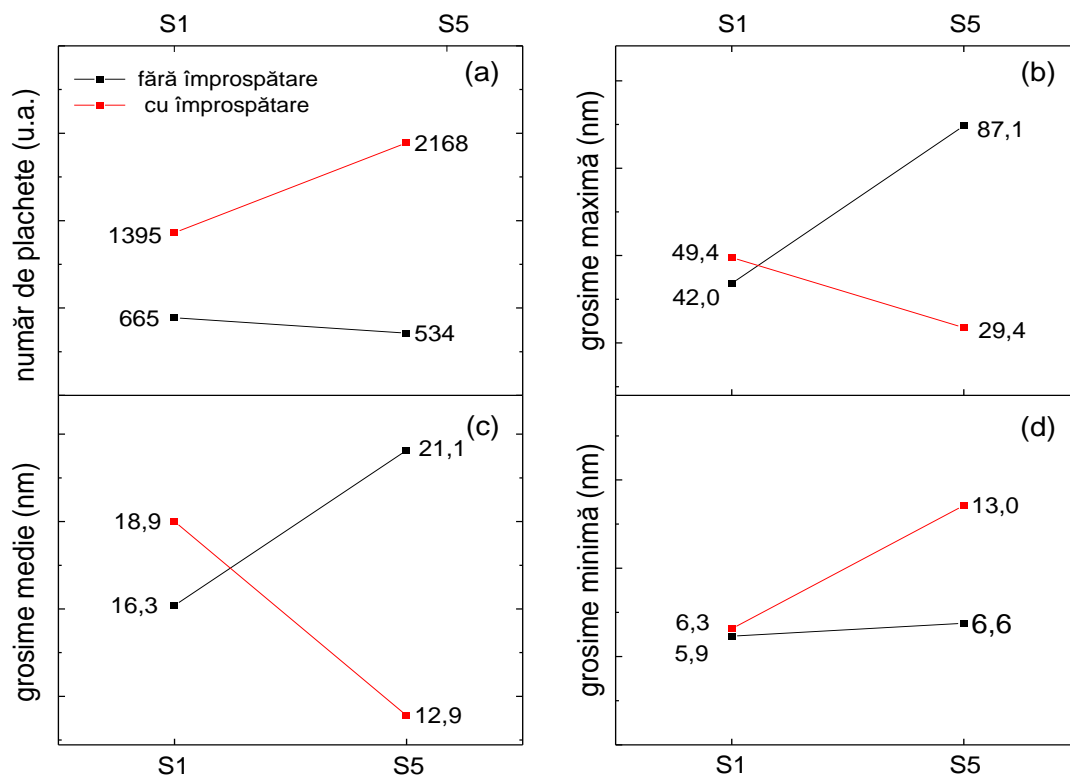


Fig. 4.7. Variația în funcție de regimul de sinteză (cu sau fără împrăștierea soluției de sinteză) a numărului de plachete (a) și a grosimii maxime (b), medii (c) și minime (d), pe substraturi de tip S1 (probele S1-23 și S1-23R) și S5 (probele S5-23 și S5-23R). Măsurătorile au fost efectuate pe o suprafață de 10 x 10 μm

Datele prezentate în Figura 4.7 indică, pentru o durată de sinteză de 225 minute, o variație diferită în funcție de tipul substratului. Astfel, pentru o suprafață de probă măsurată de 10 x 10 μm , în cazul creșterii pe substrat de tip S1, se observă o creștere a numărului de plachete de la 665 la 1395 (Fig. 4.7a), concomitent cu o creștere a grosimii medii a acestora de la 16,3 la 18,9 nm (Fig. 4.7b), în cazul în care soluția de creștere este împrăștiată.

Variațiile corespunzătoare grosimii maxime și grosimii minime sunt mult mai mici, respectiv de la 42,0 la 49,4 nm (Fig. 4.7c) și de la 5,9 la 6,3 nm (Fig. 4.7d). În aceeași figură se observă că la trecerea de la substratul S1 la substratul S5, numărul de plachete variază în același mod cu grosimea minimă, iar variația grosimii medii este influențată în principal de variația grosimii maxime. În cazul creșterii pe substrat de tip S5, numărul de plachete crește de la 534 la 2168 (Fig. 4.7a), concomitent cu scăderea grosimii medii a acestora de la 21,1 la 12,9 nm (Fig. 4.7b), în cazul în care soluția de creștere este împrăștiată.

4.2. Structură cristalină și moleculară

4.2.1. Influența substratului

În acest subcapitol se prezintă influența substratului asupra structurii cristaline și moleculare a materialelor de tip HDL sintetizate din soluții cu diferite concentrații și la diferite durate de creștere.

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

Difractogramele de raze X ale filmelor crescute pe substraturi S1, S3 și S5 utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,04M]:[0,04M] sunt ilustrate în Figura 4.8. Se observă că toate filmele nanostructurate sunt cristalizate, conținând diferiți constituenți. Astfel, probele S1-11 și S5-11 crescute pe substraturile S1 și respectiv S5, au ca fază majoritară compusul ZnAl-HDL carbonatat și hidratat ($\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195} \cdot \text{H}_2\text{O}$), alături de faza de oxid de zinc cu structură de zincit (O_1Zn_1).

În cazul filmului S3-11 crescut pe substratul S3 se identifică, de asemenea, faza majoritară de AlZn HDL carbonatată, în timp ce proba S2a-11 crescută pe substratul S2a este constituită din faze de oxo-hidroxid de aluminiu (AlOOH), ZnAl-HDL carbonatat și hidratat, $\text{Al}_{0,71}\text{Zn}_{0,29}$, dar și un compus în baza de date denumit “2005052” cu formula chimică $\text{C}_{80}\text{O}_{16}\text{H}_{136}$ (cod de referință 96-200-5055). Faza ZnAl-HDL are simetrie rombică și aparține grupului spațial R.

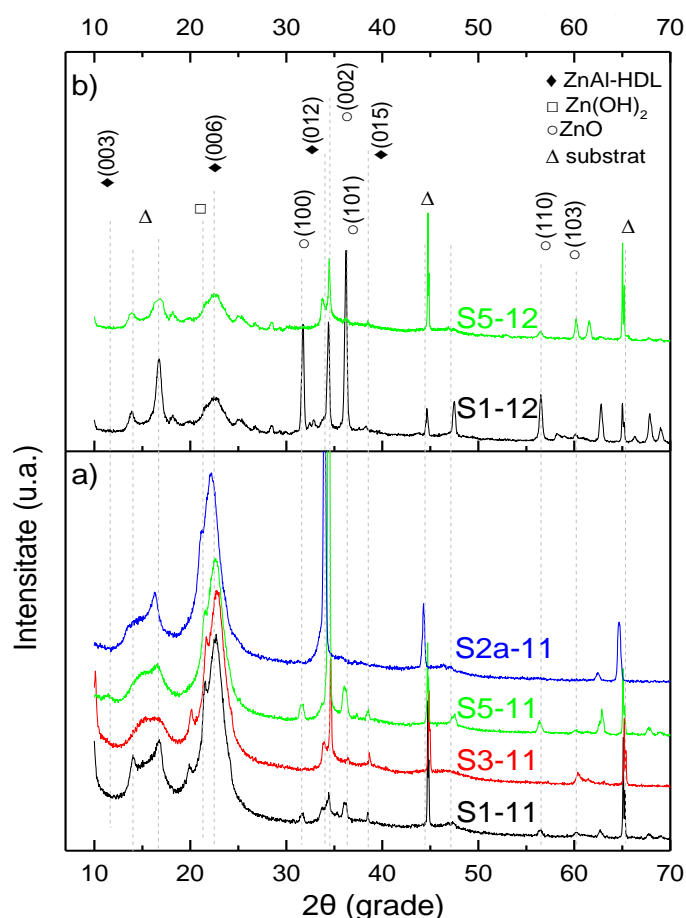


Fig. 4.8. Difractogramele XRD ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,04M]:[0,04M], la durate de creștere de 60 min (a), 120 min (b)

Difractogramele din Figura 4.8b indică, pentru filmele crescute timp de 120 minute, prezența fazei cristaline de ZnO, precum și celor de oxizi și hidroxizi de aluminiu ($\text{AlO}(\text{OH})$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}_{1,79}$) pentru probele crescute pe substratul S1, în timp ce pentru filmele crescute pe substratul de tip S5 s-au identificat faze de AlZn-HDL hidratat carbonatat ($\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165} \cdot \text{H}_2\text{O}$), AlZn ($\text{Al}_{0,71}\text{Zn}_{0,29}$), hidroxid de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) și oxizi și hidroxizi de aluminiu ($\text{AlO}(\text{OH})$; $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Din datele de raze X, utilizând relațiile de calcul specifice fazei HDL au fost calculați parametrii cristalografici, rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Tabelul 4.3. Parametrii rețelei cristaline pentru probele HDL crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,04M]:[0,04M], la diferite durate de creștere

Parametri cristalografici (nm)	Simbol probe				
	S3-11	S5-11	S2a-11	S1-12	S5-12
$d_{(003)}$	0,762	0,904	0,782	0,773	0,904
$d_{(006)}$	0,379	0,372	0,384	0,382	0,372
$d_{(110)}$	0,153	0,154	0,150	0,153	0,154
a^*	0,307	0,308	0,301	0,307	0,308
c	2,28	2,47	2,32	2,43	2,47
c'	0,76	0,82	0,77	0,81	0,82

* $a=2d_{(110)}$, $c=(3d_{003}+6d_{006}+9d_{009})/3$, iar $c=3c'$;

Aceste valori au fost calculate conform relațiilor de calcul propuse de Comparelli [4.3] și Seftel [1.64], unde grosimea interlamelară este (c' – grosimea lamelor). Se observă din Tabelul 4.2 că grosimea lamelor, exprimată de valoarea c' , crește de la 0,76 nm pentru probe obținute pe substrat de tip S1 la 0,82 nm pentru proba obținută pe substrat de tip S5.

În Figura 4.9 sunt ilustrate spectrele FT-IR ale probelor sintetizate din soluții precursorare cu raportul molar [0,04M]:[0,04M] și diferite durate de creștere de 60 și 120 minute.

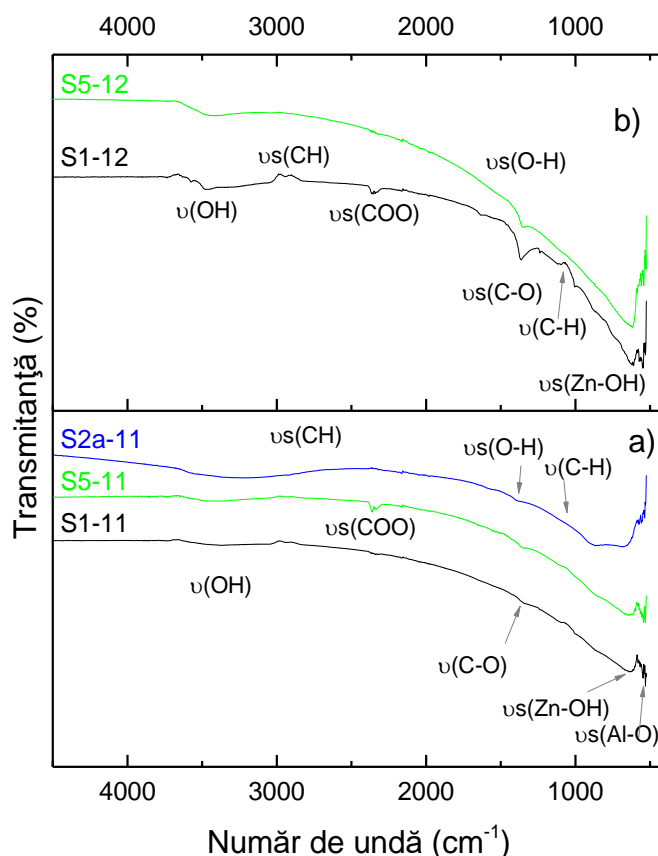


Fig. 4.9. Spectrele FT-IR ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții cu raport molar [0,04M]:[0,04M], la diferite durate de creștere: 60 min (a), 120 min (b)

În cadrul structurii cristaline a compuşilor HDL, în jurul fiecărei grupări OH^- din nodurile rețelei sunt dispuși trei cationi metalici, cu formarea următoarelor grupuri structurale: $3\text{Zn}^{2+}\text{-OH}^-$, $2\text{Zn}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{-OH}^-$, $\text{Zn}^{2+}2\text{Al}^{3+}\text{-OH}^-$ și $2\text{Al}^{3+}\text{-OH}^-$ [4.4]. Aspectul benzilor FT-IR în domeniul $3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ pentru aceste probe este rezultatul suprapunerii benzilor caracteristice ale acestor grupări structurale, modificându-se substanțial în funcție de raportul dintre ionii Zn și Al. Lărgirea și scăderea intensității benzii din intervalul $3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ indică o prezență mai mare a

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

moleculelor de apă absorbite la suprafață, în raport cu grupările $-OH^-$ din stratul cationic interlamelar.

Spectrele FT-IR (Fig. 4.9), prezintă benzi largi de absorbție în regiunea spectrală $2800-3600\text{ cm}^{-1}$, mai sunt vizibile și benzi în jurul valorii de 1560 cm^{-1} care pot fi atribuite în primul rând vibrațiilor simetrice ale legăturii O-H a ionilor hidroxil intralamelari din componența stratului bazal [1.59].

Banda de absorbție aflată la 1375 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de alungire a legăturii C-O din ionul carbonat (CO_3^{2-}). Benzile de absorbție intense din regiunea $2900-3030\text{ cm}^{-1}$ și de la 1560 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-H și vibrației de alungire simetrică a legăturii C=C, cel mai probabil aparținând unor compuși adsorbiți din soluția precursoră în care a avut loc creșterea filmelor. Benzile de absorbție de la 2340 cm^{-1} , 1633 ; 1364 cm^{-1} din spectrele probelor ZnAl-HDL pot fi atribuite vibrațiilor de întindere și vibrațiilor simetrice de alungire a legăturii C-O din anionul carbonat interlamelar [4.5].

Modurile de vibrație caracteristice legăturii M-O (M=Zn, Al) din plachetele HDL pot fi observate la 530 cm^{-1} și 500 cm^{-1} pentru Zn-O și Al-O [4.6] dar și la 600 cm^{-1} în cazul vibrației legăturii Zn-OH.

Din spectrele prezentate (Fig. 4.9) se poate concluziona că odată cu creșterea duratei de sinteză, crește și intensitatea benzilor atribuite moleculelor de apă și a ionilor carbonat, indicând creșterea gradului de hidratare și carbonatare a nanostructurilor HDL formate.

În Figura 4.10 se pune în evidență influența substratului asupra structurii cristaline a probelor sintetizate cu un raport molar $[0,025M]:[0,025M]$ al soluțiilor precursore pe diferite durate de timp.

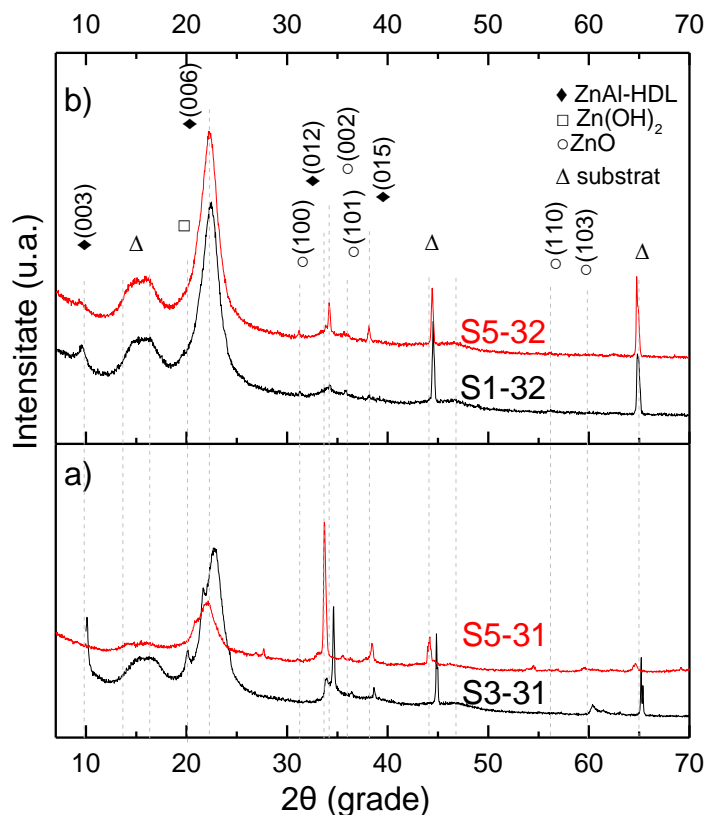


Fig. 4.10. Difractogramele XRD ale probelor crescute pe substraturi S1, S3 și S5 din soluții precursore cu raport molar $[0,025M]:[0,025M]$, la diferite durate de creștere: 60 min (a) și 120 min (b)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Din difractogramele prezentate în Figura 4.10a se observă că filmele crescute pe substratul S3 sunt constituite din faze cristaline de oxihidroxid de aluminiu ($\text{AlO}(\text{OH})$), hidrură de Al (AlH_3) și hidroxizi de Zn ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) și Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$). La filmul crescut pe substratul de tip S5 (S5-31) a fost identificată faza de AlZn-HDL hidratată și carbonată cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

În Figura 4.10b, pentru proba obținută pe substrat de tip S5 din soluții mai diluate (S5-32) se pot identifica oxizi, oxihidroxizi și hidroxizi de aluminiului (AlOOH ; $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), precum și faza ZnAl-HDL hidratată și carbonată cu formula $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Identificarea compușilor din probele cu faze cristaline ilustrate în figura anterioară s-a efectuat pe baza spectrelor FT-IR prezentate în Figura 4.11. Spectrele FT-IR arată picuri largi de absorbție în regiunea spectrală $2800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ și în jurul valorii de 1560 cm^{-1} care pot fi atribuite vibrațiilor simetrice O-H ale ionilor hidroxil din stratului bazal lamelar al structurii ZnAl-HDL și respectiv din moleculele de apă interlamelare. Picul aflat la 1375 cm^{-1} poate fi atribuit vibrației de alungire a legăturii C-O din anionul CO_3^{2-} . Benzile de vibrație ale legăturilor M-O(H), M=Zn sau Al din constituția plachetelor HDL pot fi observate la 550 , 590 și 840 cm^{-1} . Picuri de absorbție intense ale legăturilor C-H și N-H observate în regiunea $2900\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$ și banda de absorbție a grupării acetat (R-COO) din regiunea $1590\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$ se datorează prezenței moleculelor de HMTA și acetat utilizate ca reactivi în soluțiile de creștere a filmelor [4.7].

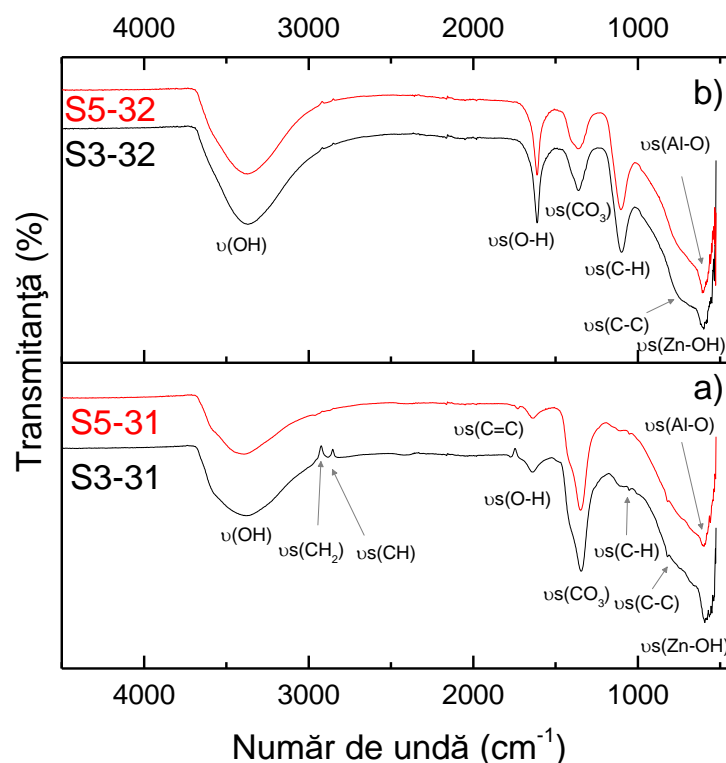


Fig. 4.11. Spectrele FT-IR ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursorare cu raport molar $[0,025\text{M}]:[0,025\text{M}]$, la durate de creștere de 60 min (a) și 120 min (b)

Din spectrele FT-IR ale probelor crescute timp de 120 minute pe substraturile S3 și S5 (Fig. 4.11b) se observă benzile de la 1336 cm^{-1} , la 2854 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} și 3384 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor grupării C-O, deformărilor simetrice ale C-H, vibrației de deformare simetrică a $-\text{CH}_2$ și respectiv vibrației de îndoire a grupării $-\text{OH}$. În Figura 4.11a sunt reprezentate spectrele FT-IR pentru probele crescute timp de 60 minute pe substraturile de tip S5 și S3. Se observă benzile

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

caracteristice vibrațiilor legăturilor C-O (1361 cm^{-1}) și -OH (3359 cm^{-1}) în cazul ambelor tipuri de substraturi analizate.

În comparație cu probele obținute utilizând soluții concentrate $[0,04\text{M}]:[0,04\text{M}]$, probele obținute din soluții mai diluate la jumătate $[0,025\text{M}]:[0,025\text{M}]$ prezintă benzi de vibrație bine conturate care indică formarea de compuși chimici cu structură bine definită.

Au fost sintetizate și studiate filme ZnAl-HDL pe substraturi tratate inițial la 220°C sau 400°C . În continuare sunt prezentate rezultatele privind influența temperaturii de tratament a substratului asupra structurii cristaline și moleculare a filmelor obținute.

În difractogramele de raze X pentru probele prezentate în Figura 4.12a, pe substraturi tratate termic timp de 60 minute la 220°C , se poate identifica faza de hidroxid de zinc și aluminiu hidratat carbonatat ($\text{Zn}_{0.61}\text{Al}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.195}\cdot\text{H}_2\text{O}$) cu structura supramoleculară foarte bine formată și ordonată, alături de fazele $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH și $\text{Zn}(\text{OH})_2$. În cazul probei tratată termic la 400°C , compoziția fazei ZnAl-HDL nu se modifică, dispăre faza AlOOH concomitent cu apariția fazei $\text{Al}(\text{OH})_3$, iar hidroxidul de Zn se transformă în ZnO (S5tt-31, Fig. 4.12a). În cazul probei S5-32, se observă apariția unei faze intermetalice cu formula $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$.

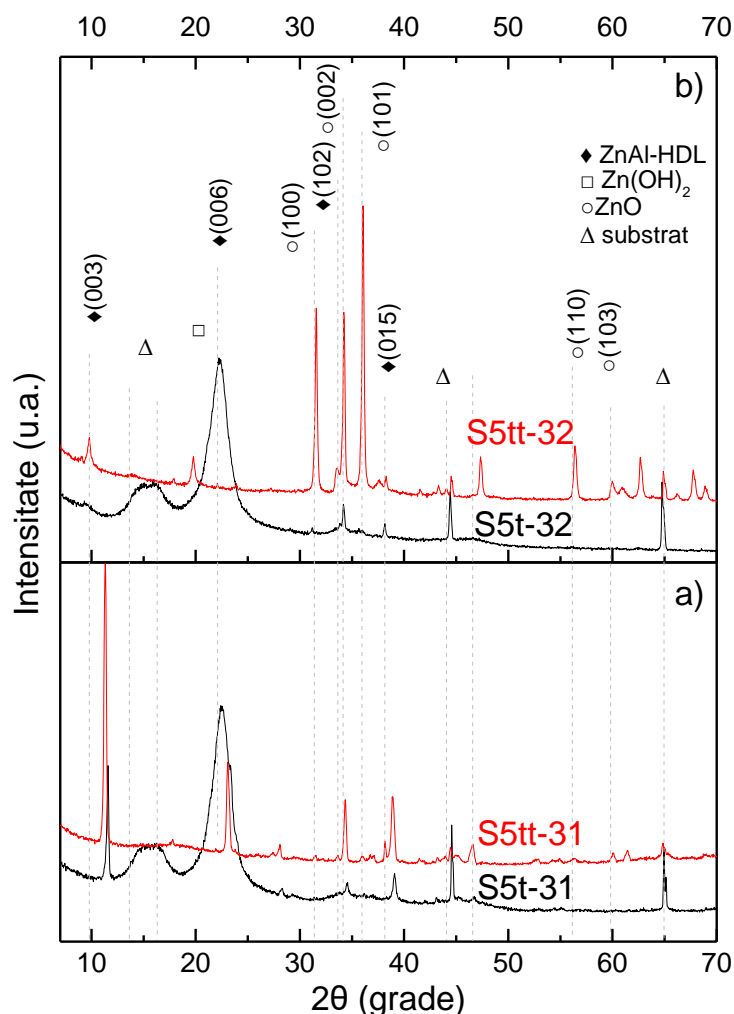


Fig. 4.12. Difractograma de raze X pentru probele HDL crescute pe substraturi de tip S5 tratate termic la 220°C și 400°C pentru durate de 60 minute (a) și 120 minute (b)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Din Figura 4.12b s-a observat că în cazul probei crescute pe substrat tratat termic la temperatura de 220°C, cantitatea de fază ZnAl-HDL ($\text{Zn}_{0.61}\text{Al}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.195}\cdot\text{H}_2\text{O}$) devine nesemnificativă (S5t-32, Fig. 4.12b). În cazul în care substratul a fost tratat termic la 400°C se observă prezența unei mici cantități de fază ZnAl-HDL, concomitent cu creșterea importantă a cantității de ZnO. S-a identificat de asemenea prezența fazei AlN (S5tt-32, Fig. 4.12b).

Spectrele FT-IR pentru aceste probe sunt prezentate în Figura 4.13.

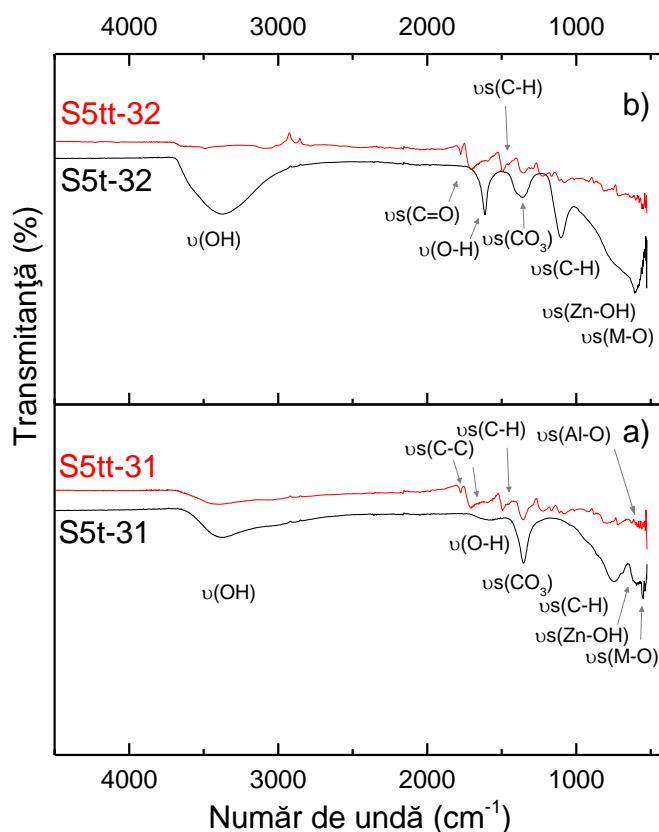


Fig. 4.13. Spectrele FT-IR pentru probele crescute pe substraturi de tip S5 tratate termic la 220°C și 400°C pentru durate de 60 minute (a) și 120 minute (b)

În spectrele FT-IR ale probelor prezentate în Figura 4.13, crescute pe substraturi de tip S5 cu tratament termic sunt evidențiate benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor -OH intralamelare la 3700-2900 cm^{-1} și ale moleculelor H_2O intralamelare la 1614 cm^{-1} .

Benzile de vibrație caracteristice legăturii M-O (M=Zn, Al) din plachetele HDL pot fi observate la 550 cm^{-1} , iar banda de la 600 cm^{-1} poate fi atribuită vibrației legăturilor Zn-OH, iar regiunea 1010 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere ale legăturii de la C-H.

În Figura 4.14 se pune în evidență influența substratului asupra structurii cristaline ale probelor sintetizate cu un raport molar [0,025M]:[0,0125M] a soluțiilor precursorare timp de 120 min.

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de
ZnAl-HDL

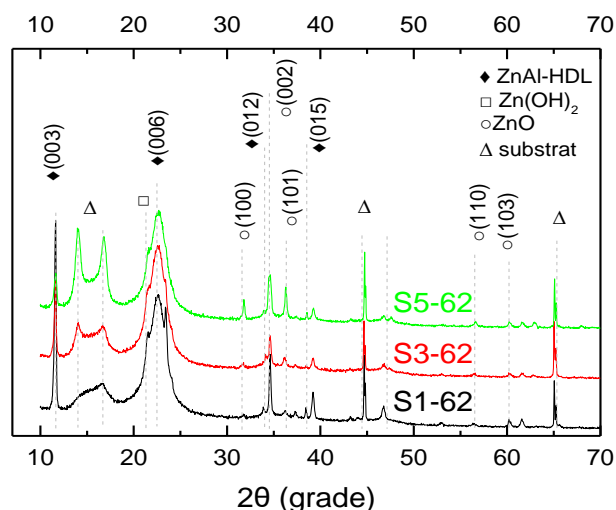


Fig. 4.14. Difractogramele XRD ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții precursorare cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu ajustare de pH, crescute timp de 120 min

Difractogramele din Figura 4.14 indică, pentru filmele crescute 120 minute pe substrat de tip S1, prezența fazei cristaline majoritare de hidroxid de zinc și aluminiu hidratat carbonatat (ZnAl HDL) (proba S1-62). Odată cu creșterea numărului de straturi (proba S5-62) are loc scăderea ușoară a intensității picului corespunzător planului (006) al fazei $\text{Zn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.22}\text{H}_2\text{O}$, concomitent cu dezvoltarea fazei. Prezența unui pic de difracție bine format și foarte îngust de la $2\theta \sim 12^\circ$, indică faptul că filmul crescut pe substrat S1 prezintă o structură de tip hidroxid dublu lamelar (HDL) bine format.

Structura moleculară a acestor probe este reprezentată de spectrele FT-IR din Figura 4.15.

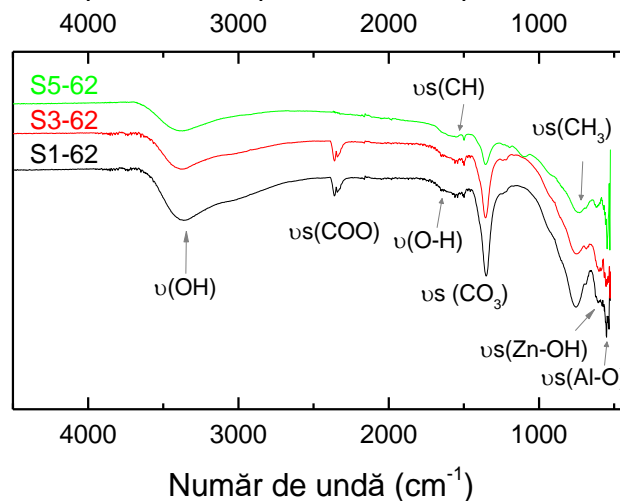


Fig. 4.15. Spectrele FT-IR ale probelor crescute pe diferite substraturi, utilizând soluții cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu ajustare de pH, crescute timp de 120 min

Din Figura 4.15 se poate observa că intensitatea benzilor atribuite moleculelor de apă și a ionilor carbonat scade în această ordine: straturi de tip S1, S3 și S5, indicând o scădere a gradului de hidratare și carbonatare a nanostructurilor HDL formate.

4.2.2. Influența concentrației soluției precursorare

Pentru punerea în evidență a influenței concentrației soluției precursorare asupra structurii cristaline a filmelor de ZnAl-HDL, s-au analizat difractogramele XRD ale filmelor ZnAl-HDL crescute timp de 120 minute, pe substrat de tip S1 (Fig. 4.16). Aceste difractograme indică

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

pentru proba S1-12, prezența fazelor ZnO, oxizi și hidroxizi de aluminiu ($\text{AlO}(\text{OH})$; Al_2O_3 ; $\text{Al}(\text{OH})_3$ și faza HDL cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Al_1H_3 .

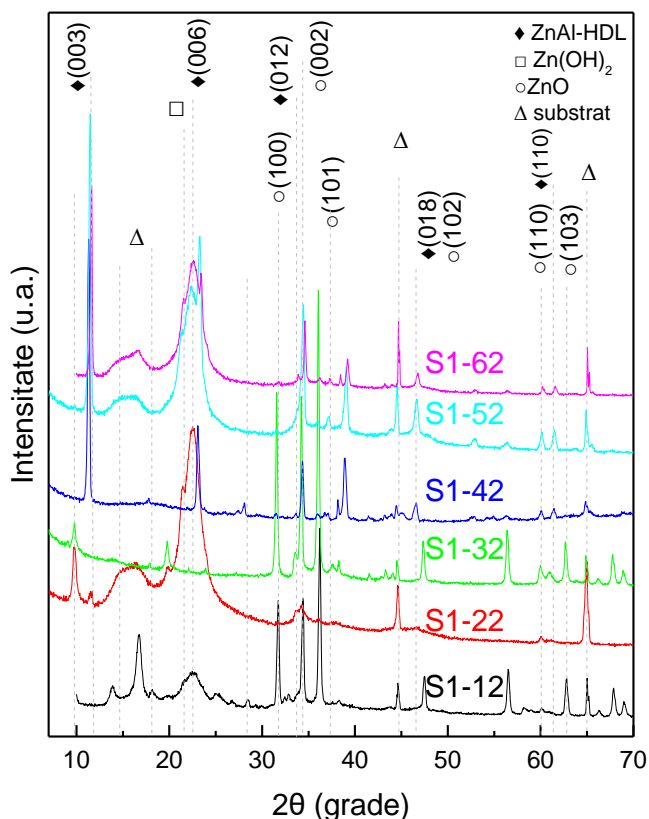


Fig. 4.16. Difractograma XRD pentru probele sintetizate pe o durată de 120 min pe substraturi de tip S1 utilizând concentrații diferite a soluției de precursori

În cazul probei crescută din soluția în care raportul molar ZnO:HMTA are valori $[0,025\text{M}]:[0,0125\text{M}]$ (S1-52) se formează fază ZnAl-HDL hidratată și carbonată, cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195} \cdot \text{H}_2\text{O}$, precum și faze de oxihidroxid de aluminiu $\text{AlO}(\text{OH})$, AlH_3 și H_3AlO_3 . Pentru probele sintetizate în soluții cu pH ajustat, se identifică faza majoritară ZnAl-HDL cu formula moleculară $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195} \cdot \text{H}_2\text{O}$ și faza AlOH . Observăm că în cazul probei crescută din soluția cu raport molar $[0,025\text{M}]:[0,0125\text{M}]$ (S1-52) cele mai intense linii de difracție corespund planurilor (003), (006), (101) și (113) ale fazei ZnAl-HDL. A. Ahmed a pus în evidență o scădere a cristalinității fazei HDL odată cu creșterea concentrației ionilor Zn^{2+} datorită distorsionării rețelelor de hidroxizi [4.8], ca urmare a diferenței dintre razele ionice ale Zn^{2+} și Al^{3+} . Din datele de raze X, utilizând relațiile de calcul specifice fazei HDL, au fost calculați parametrii cristalografici, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 4.4.

Tabelul 4.4 Parametrii rețelei cristaline pentru probele HDL sintetizate timp de 120 min cu diferite rapoarte molare

Parametri cristalografici (nm)	Simbol probe			
	S1-22	S1-32	S1-42	S1-52
$d_{(003)}$ (nm)	0,762	0,904	0,782	0,773
$d_{(006)}$	0,379	0,372	0,384	0,382
$d_{(110)}$	0,153	0,154	0,150	0,153
a ($2 \cdot d_{(110)}$)	0,307	0,308	0,301	0,307
c ($(3 \cdot d_{(003)} \cdot d_{(006)})/2$)	2,28	2,47	2,32	2,43
c' ($c/3$)	0,76	0,82	0,77	0,81

* $a=2d_{(110)}$, $c=(3d_{003}+6d_{006}+9d_{009})/3$, iar $c=3c'$;

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

Odată cu scăderea concentrației ionilor Zn^{2+} și creșterea pH-ului s-a observat diminuarea fazei HDL concomitent cu creșterea cantității de fază ZnO.

Figura 4.17 ilustrează spectrele FT-IR ale stratului de ZnAl-HDL crescut pe substrat de tip S1, pentru o durată de 120 de minute, la diferite concentrații ale soluției de creștere. Comparând cu spectrele FT-IR ale probelor similare din literatura de specialitate, se poate concluziona că probele investigate în această lucrare conțin o cantitate variabilă de anioni carbonat și azotat adsorbiți din atmosferă, dispuși între straturile de hidroxid cu structură tip bruscită [4.9] [4.10].

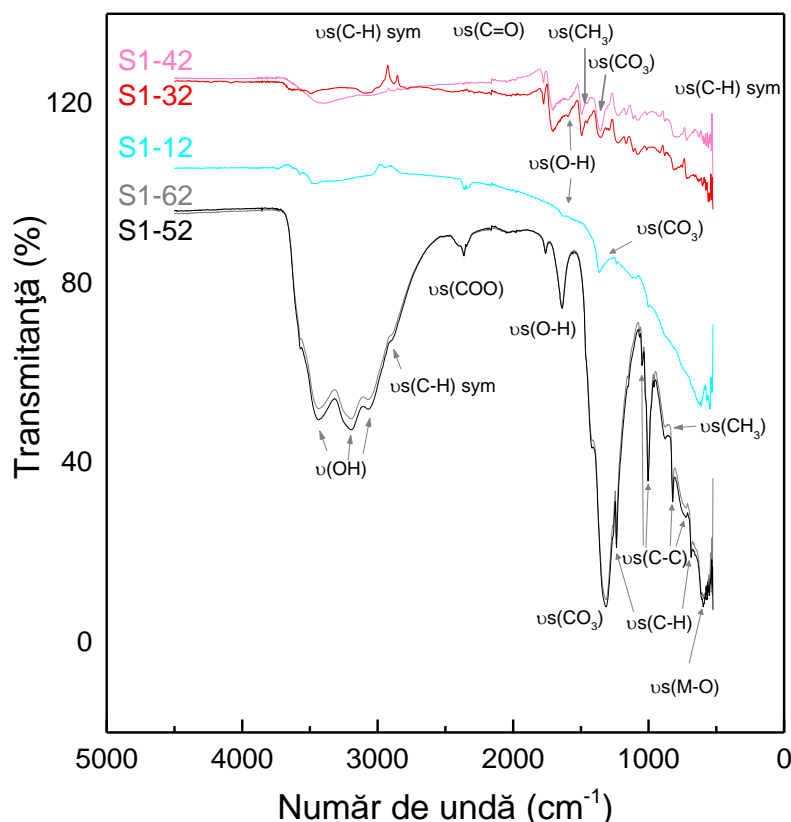


Fig. 4.17. Spectrele FT-IR ale probelor sintetizate timp de 120 min pe substraturi de tip S1 la diferite concentrații ale soluției de precursori

Analizând spectrele (Fig. 4.17), se observă că ajustarea pH-ului nu a modificat semnificativ structura moleculară a straturilor HDL, însă modificarea raportului molar dintre cei doi precursori de bază ai soluției din care a avut loc creșterea, Zn^{2+} și HMTA, a produs modificări structurale importante.

Astfel, pentru probele obținute cu un raport molar de $[0,025M]:[0,0125M]$, se observă o bandă foarte largă în regiunea spectrală $2500-3700\text{ cm}^{-1}$ cu picuri la 3440 cm^{-1} , 3197 cm^{-1} și 3066 cm^{-1} ca rezultat al suprapunerii benzilor caracteristice grupurilor structurale $3Zn^{2+}-OH^-$, $2Zn^{2+}Al^{3+}-OH^-$, $Zn^{2+}2Al^{3+}-OH^-$ și $2Al^{3+}-OH^-$. Benzile intense de la 1043 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 821 cm^{-1} și 727 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor C-C și respectiv C-H.

Benzile înguste bine conturate din jurul valorilor de 1560 și 1617 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor legăturii O-H a ionilor hidroxil din componența stratului bazal intralamelar indică o structură lamelară bine formată. Banda bine conturată din jurul valorii 600 cm^{-1} indică vibrații ale legăturii de tip metal-oxigen (Zn-OH și Al-OH) intralamelare într-o structură HDL bine formată [1.71]. Ionul carbonat (CO_3^{2-}) este pus în evidență prin prezența benzii caracteristice vibrațiilor de alungire a legăturii C-O, localizată la 1375 cm^{-1} [4.11].

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Din spectrele FT-IR prezentate (Fig. 4.17), se poate concluziona că odată cu creșterea duratei de sinteză crește și intensitatea benzilor atribuite moleculelor de apă și a ionilor carbonat, indicând hidratarea și carbonatarea nanostructurilor HDL formate.

În această lucrare au fost sintetizate și investigate filme ZnAl-HDL obținute prin metoda hidrotermală (Tabel 4.5). Se prezintă influența condițiilor hidrotermale asupra structurii cristaline și moleculare a materialelor de tip HDL sintetizate din soluții cu diferite concentrații și la diferite durate de creștere pe substrat de tip S1.

Tabel 4.5 Simbolizarea filmelor de tip ZnAl-HDL preparate în condiții hidrotermale

Nr. Crt.	Nume probă	Substrat	Raport molar precursori $[Zn^{2+}]:[HMTA]$	Durată sinteză [min./ore.]
1.	H1-12	S1	[0,04M]:[0,04M]	120 min
2.	H1-14			17 ore
3.	H1-42		[0,025M]:[0,025M] (ajustare pH)	120 min
4.	H1-44			17 ore

Din difractogramele de raze X (Fig. 4.18) se pune în evidență faptul că filmele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1, timp de 17 ore, din soluție $[Zn^{2+}]:[HMTA]$ [0,04M]:[0,04M] prezintă faza de hidroxid de zinc și aluminiu cu formula $Zn_{0,61}Al_{0,39}(OH)_2(CO_3)_{0,195} \cdot H_2O$ și faze de oxizi și hidroxizi de aluminiu $AlO(OH)$, $5Al_2O_3 \cdot H_2O$, $Al_2(OH)_6 \cdot H_2O$ și AlH_3 .

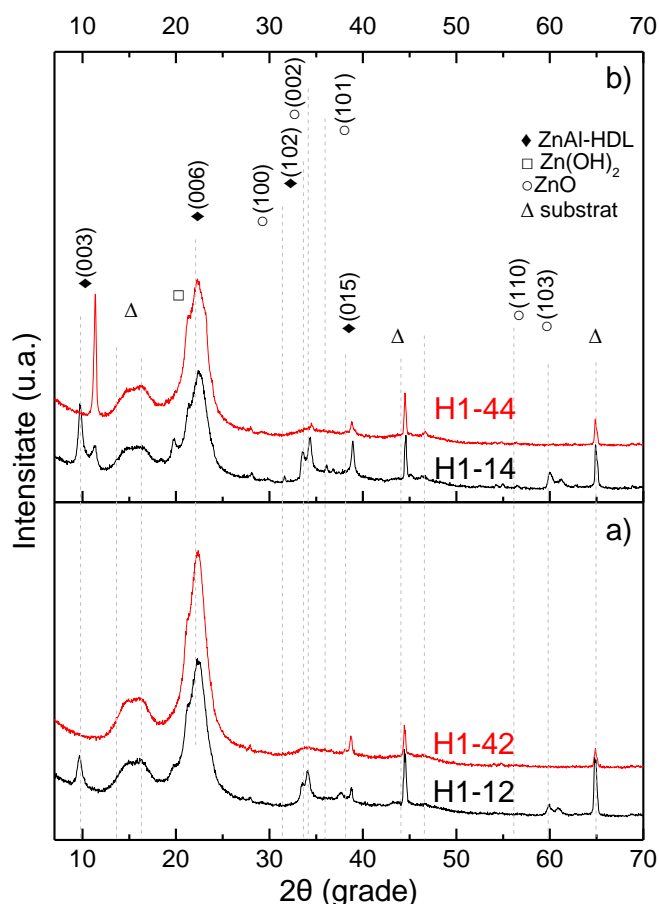


Fig. 4.18. Difractograma de raze X pentru probele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1 la diferite concentrații, timp de 2 ore (a) și 17 ore (b)

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

În cazul filmului crescut din soluție cu concentrație mai mică a precursorilor [0,25]:[0,25] și creșterea pH-ului se identifică faza cristalină $\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,195} \cdot \text{H}_2\text{O}$ și faze de hidroxizi de aluminiu (AlOOH și $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Spectrele FT-IR ale probelor crescute în condiții hidrotermale sunt prezentate în Figura 4.19.

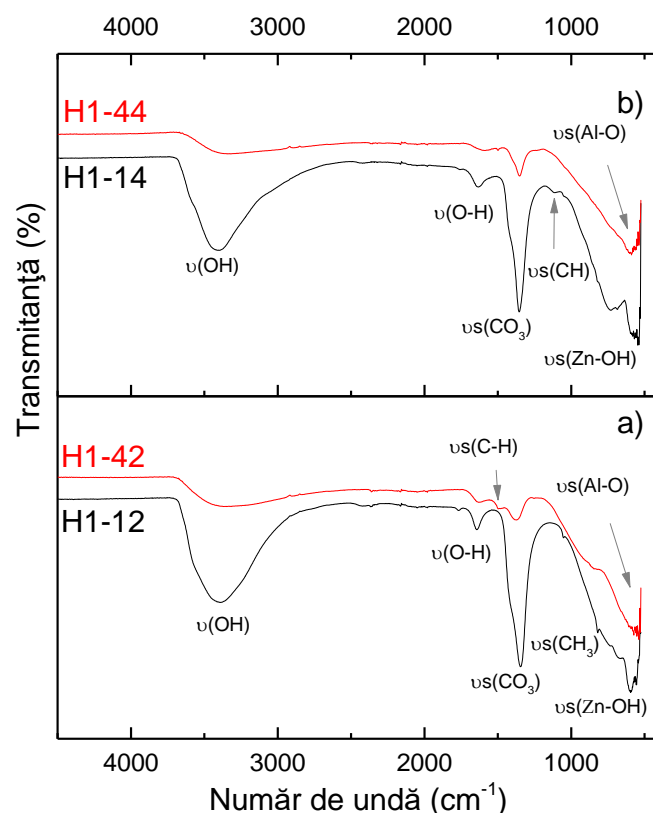


Fig. 4.19. Spectrele FT-IR pentru probele sintetizate în autoclavă pe substrat de tip S1 la concentrații diferite, timp de 2 ore (a) și 17 ore (b)

Din spectrele FT-IR reprezentate în Figura 4.19 ale probelor sintetizate pe substrat de tip S1 în autoclavă se observă că, pentru ambele durate de sinteză (120 min și 17 ore), probele obținute cu un raport molar de [0,04M]:[0,04M] au intensitate mult mai mare a benzilor de la 3700–2600 cm^{-1} atribuite vibrațiilor grupărilor -OH^- cât și de la 1635 cm^{-1} specifice vibrațiilor moleculelor H_2O intralamelare. De asemenea, intensitatea mare a picului de la 1346 cm^{-1} indică prezența anionul CO_3^{2-} intralamelar. Se mai poate observa și prezența picului de la 821 cm^{-1} atribuit vibrației legăturilor CH_3 .

4.3. Stabilitate termică

În Figura 4.20 sunt prezentate rezultatele analizelor termogravimetrice (TG) și de calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), în intervalul 23–800°C a pulberii de ZnAl-HDL obținută prin îndepărtarea mecanică de pe suprafața filmului sintetizat (S1-12).

În cazul probei analizate se observă patru etape endoterme succesive de descompunere cu pierdere de masă (Fig. 4.20):

- I. Deshidratare, între temperatura ambiantă și 170°C (max. la 164°C), pierdere de masă de 7,6 %;
- II. Dehidroxilare, între 170–230°C (max. la 221°C), pierdere de masă de 2,8 %;
- III. Eliminarea anionilor aflați între spațiile interlamelare 230–310°C, pierdere de masă de 5,9 %;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

IV. Eliminarea ionilor hidroxil din straturile lamelare, între 310-550°C, pierdere de masă de 2,8%.

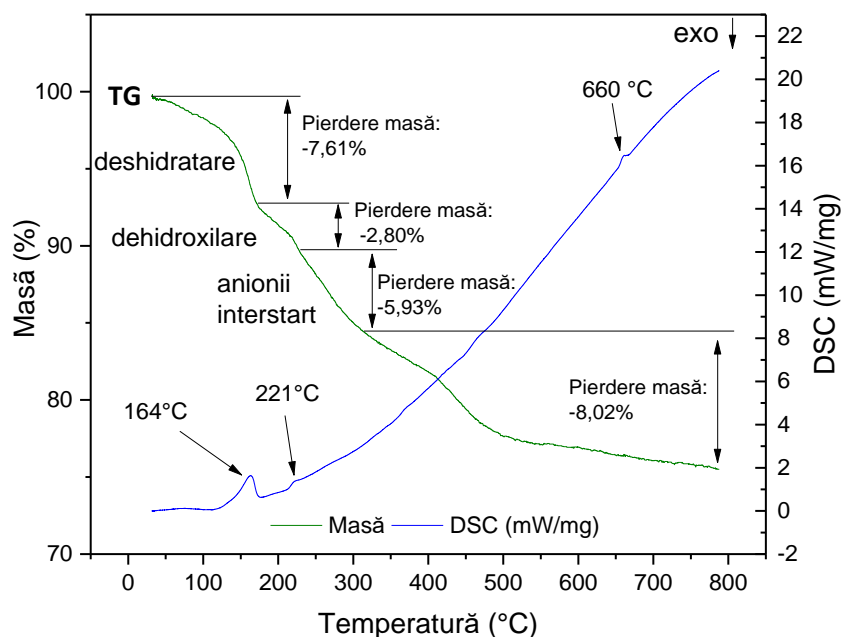


Fig. 4.20. Curbele de analiză termogravimetrică (TG) și calorimetrie diferențială (DSC) ale filmului ZnAl-HDL (S1-12)

Aceste rezultate sunt în acord cu alte date raportate în literatura de specialitate. Astfel, studiind comportarea termică a unor materiale de tip ZnAl-HDL, Hines și col. [4.12] au ajuns la concluzia că diferitele etape de pierdere de masă corespund următoarelor procese: *deshidratare* până la temperatura de 170°C, *dehidroxilare* până la temperatura de 230°C, și eliminarea anionilor aflați între straturile lamelare până la 310°C.

În materialele de tip HDL se pot întâlni trei tipuri de molecule de apă: *molecule extrinseci* adsorbite la suprafață, *molecule intrinseci* aflate în pori și molecule de apă din compoziția fazelor cristaline componente. În materialele HDL constituite din cristalite de dimensiuni mai mari de 10 μm, spațiul disponibil pentru moleculele de apă în pori este mult mai mare, comparativ cu spațiul din materialele cu particule microcristaline de diametre mai mici, care au și pori mai mici. Moleculele de apă intrinseci sunt parte constituantă a straturilor lamelare [1.67].

4.4. Proprietăți optice

Proprietățile optice de reflectanță în domeniul spectral UV-Vis (200-800 nm) ale filmelor obținute prin cele două metode de sinteză sunt prezentate în Figurile 4.21-4.23. În Figurile 4.21 și 4.22 sunt prezentate spectrele de reflectanță ale probelor obținute din baie chimică. Detaliile acestor figuri prezintă transformata Kubelka–Munk a curbei reflectanței pentru determinarea valorii benzii optice interzise (E_g).

Se observă variații semnificative ale reflectanței în domeniul 200-400 nm (UV) (Fig. 4.21). În domeniul vizibil valorile reflectanței ating un maxim de 61,58% (la 592 nm), 65,34% (la 660 nm) și 64,30% (la 645 nm) pentru probele S1-12, S3-12 și respectiv S5-12. Probele prezintă mai multe valori ale benzilor interzise, indicând prezența în compoziție a mai multor faze cristaline. Valorile E_{g1} între 2,94 și 3,12 eV pot fi atribuite fazei ZnO. Existența benzilor E_{g2} de 3,64 eV și E_{g3} de 5,1 este atribuită prezenței ionilor CO_3 între straturile HDL [1.67].

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

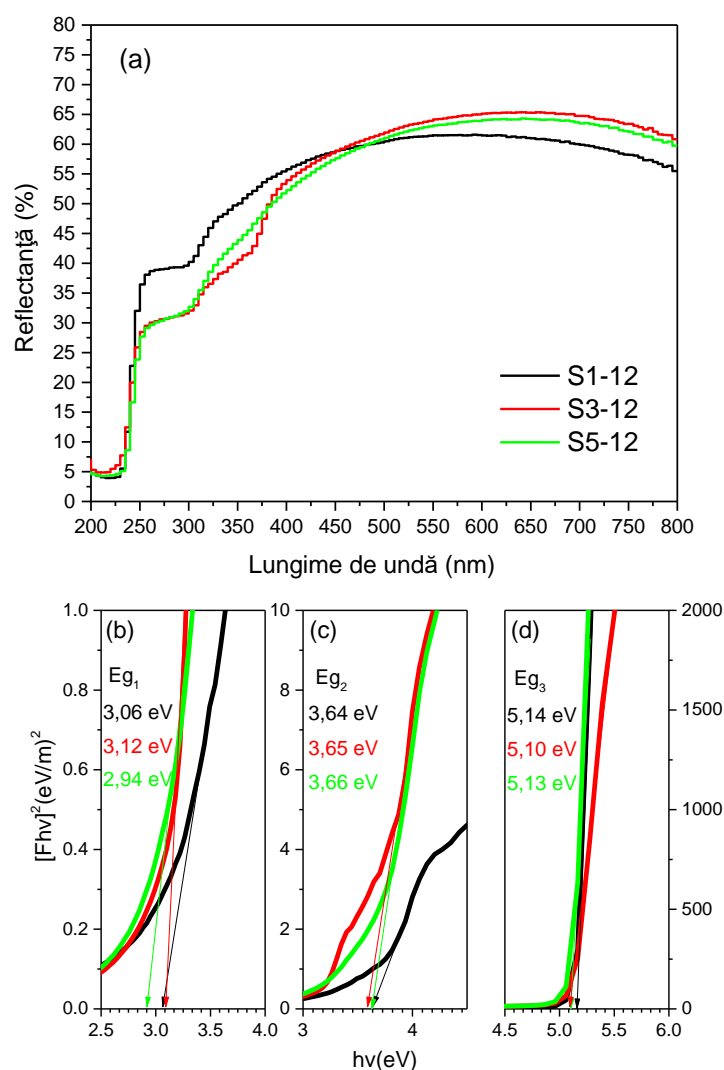
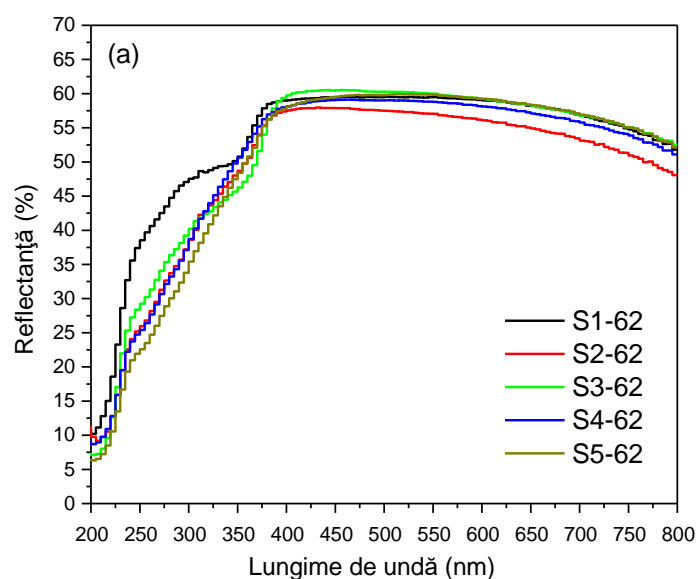


Fig. 4.21. Spectrele de reflectanță difuză ale probelor obținute din soluție cu raport molar [0,04M]:[0,04M] timp de 120 minute, pe substraturi de tip S1, S3 și S5 (S1-12, S3-12, S5-12) (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)



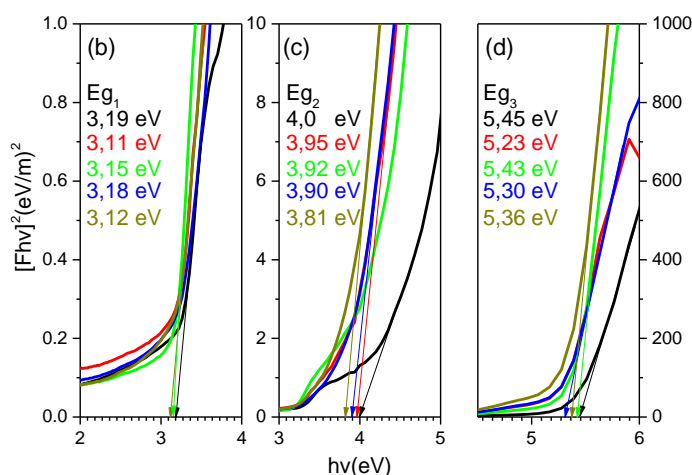
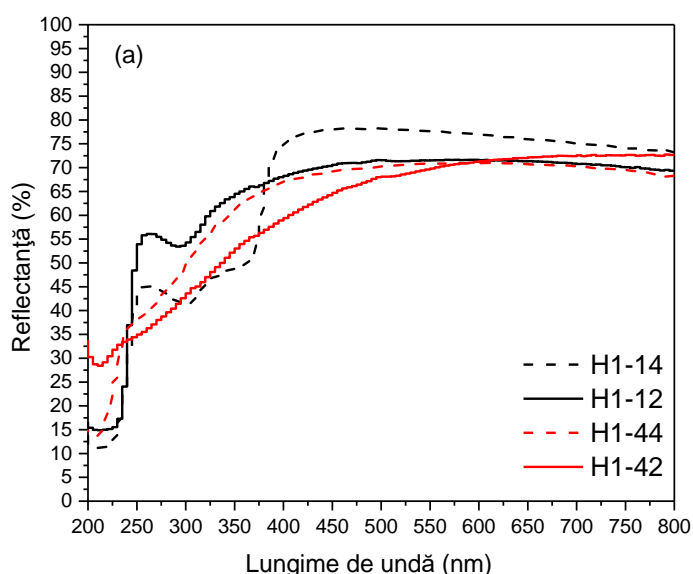
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 4.22. Spectrele de reflectanță difuză ale probelor crescute timp de 120 minute din baia chimică pe substraturi de tip S1-S5 utilizând soluție cu raport molar [0,025M]:[0,0125M] cu pH ajustat (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)

În cazul probelor obținute din baia chimică folosind soluții precursore mai puțin concentrate, raport molar Zn:HMTA [0,025M]:[0,0125M] cu pH ajustat, se observă o creștere liniară și accentuată a reflectanței probelor care ating valori maxime cuprinse între 55-62% încă de la limita domeniul UV și până spre extremitatea domeniului vizibil (370-670 nm) (Fig. 4.22).

Aceste filme prezintă mai multe absorbții optice cu valori E_g semnificativ diferite, ceea ce sugerează prezența mai multor faze formate în procesul de sinteză. Valorile E_{g1} între 3,11 și 3,19 sunt atribuite fazei ZnO, iar valorile E_{g2} între 3,81-4, și E_{g3} între 5,23-5,45 pot fi atribuite grupărilor NO_3^- prezente între straturile HDL [1.67].

În Figura 4.23 sunt prezentate spectrele de reflectanță ale filmelor obținute pe substrat de tip S1, sintetizate în regim hidrotermal.



Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

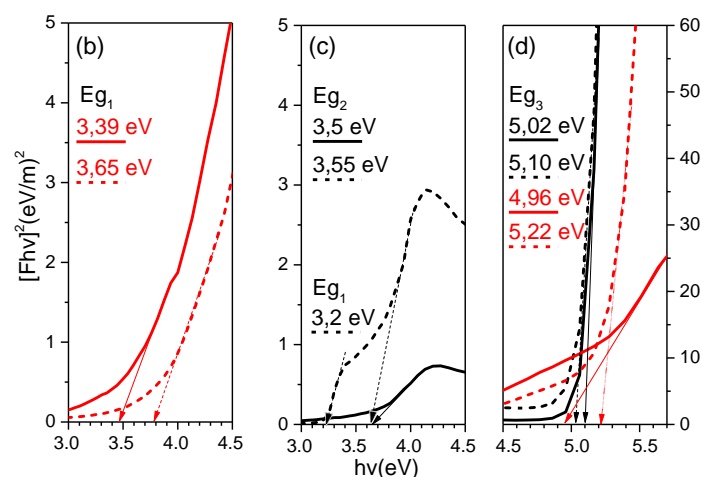


Fig. 4.23. Spectrele de reflectanță difuză ale probelor crescute pe substrat de tip S1, sintetizate în regim hidrotermal din soluții cu raport molar [0,04M]:[0,04M] (H1-12, H1-14) și [0,025M]:[0,025M] cu pH ajustat (H1-42, H1-44) (a), transformata Kubelka–Munk a spectrului de reflectanță a probelor pentru evidențierea valorii benzii interzise E_g (b)-(d)

În Figura 4.23 se observă că probele obținute prin metoda hidrotermală din soluții cu raport molar [0,025M]:[0,025M] cu pH ajustat (H1-42, H1-44) prezintă o variație mai mică față de celelalte probe în domeniul 200-400 nm (UV). În domeniul vizibil, probele ating un maxim al valorii reflectanței de 78% (proba H1-14) și aproape 71% (probele H1-12, H1-42, H1-44).

Probele prezintă mai multe valori E_g , aceasta se poate explica datorită prezenței mai multor tipuri de faze în probe. Valoarea E_{g1} de 3,2 observabilă doar pentru proba H1-14 ce poate fi atribuită fazei de ZnO ce s-a format în timpul sintezei; valoarea E_{g2} de 3,39-65 și E_{g3} de 4,95-5,22 ce pot fi atribuite grupărilor $\text{CO}_3^{2-}\text{NO}_3^-$ prezente între straturile HDL [1.67].

4.5. Proprietăți electrice

Proprietățile electrice ale filmelor de ZnAl-HDL au fost evaluate pe baza curbelor I-U înregistrate pe structuri de tip Metal/Semiconductor (M/S), în care filmul ZnAl-HDL este considerat semiconductorul. Acest tip de măsurători permit discriminarea între diferitele mecanisme de conducție posibile, în materialele semiconductoare obținute (conducție ohmică sau conducție prin curenți limitați de sarcină spațială (C.L.S.S.)).

În Figura 4.24 sunt prezentate caracteristicile I-U, pentru mai multe cicluri de polarizare pe domeniul cuprins între -5 V și + 5 V cu începere de la 0 V spre +5V, ale probelor ZnAl-HDL în care materialul nanostructurat 2D obținut are comportare constantă în jurul originii. Probele se caracterizează prin existența unui domeniu de tensiune aplicată, mai restrâns sau mai extins în jurul originii, în care intensitatea curentului măsurat rămâne constantă la valori foarte mici ale intensității curentului. Materialul cu astfel de comportare poate fi utilizat la fabricarea unor dispozitive de protecție la supratensiuni. Acest tip de dispozitiv se comportă ca un redresor, în care, la tensiuni pozitive manifestă o rezistență ridicată iar la cele negative rezistența este mică.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

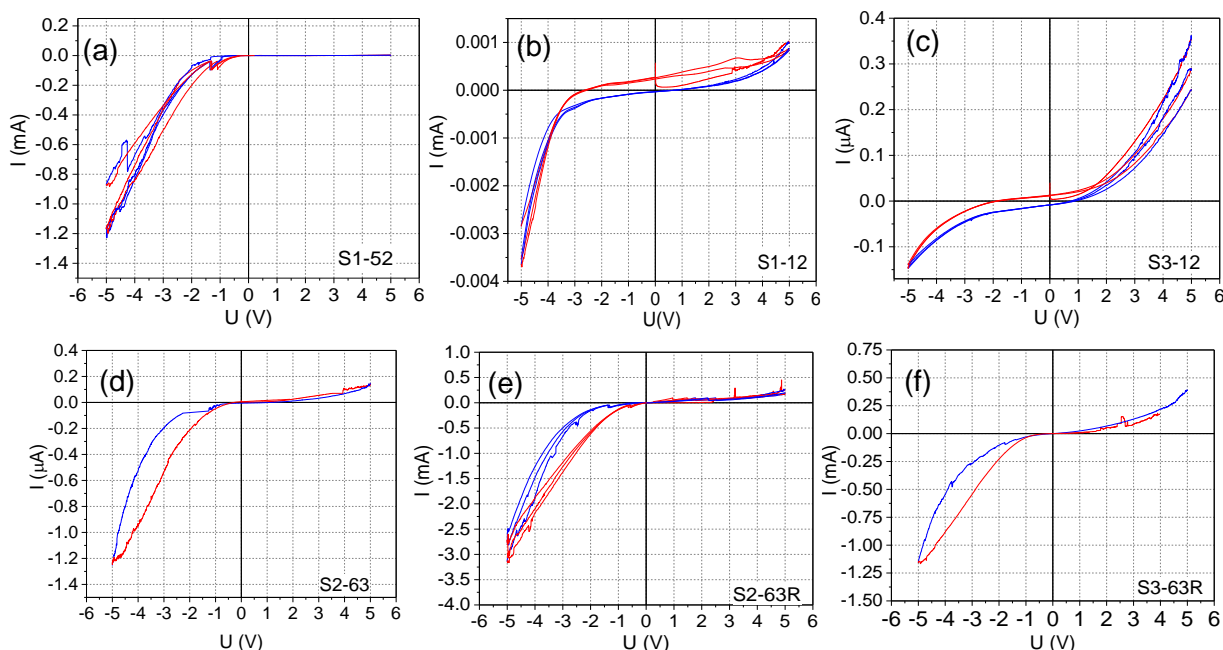
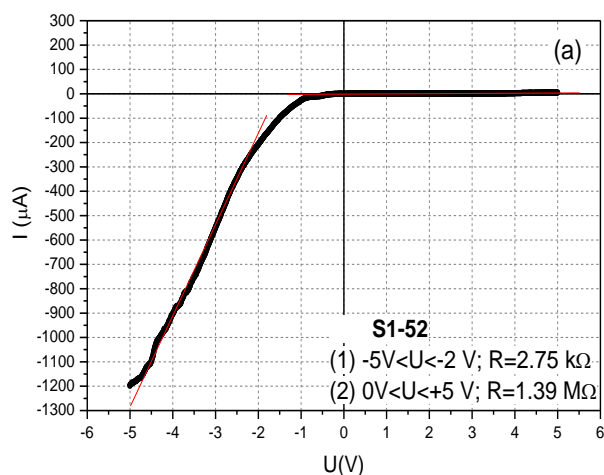


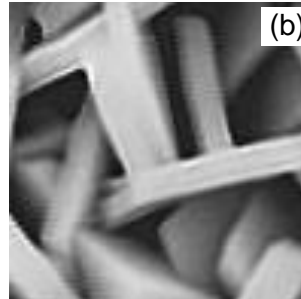
Fig. 4.24. Caracteristicile I-U ale probelor de ZnAl-HDL înregistrate pentru 1-3 cicluri în domeniul de tensiuni aplicat cuprins între -5 și +5 V, ale probelor S1-52 (a), S1-12 (b), S3-12 (c), S2-63 (d), S2-63R (e) și S3-63 (f)

În Figurile 4.25-4.30 sunt prezentate caracteristicile I-U în coordonate liniare și logaritmice corespunzătoare primului ciclu de polarizare cuprins între -5 și +5 V, pentru fiecare dintre filmele prezentate în Figura 4.24, însoțite de imaginile SEM aferente acestor probe. Din curbele I-U s-a calculat (cu relațiile XII și XIII, Cap. 2) valoarea corespunzătoare a rezistenței electrice ale filmelor.

Din curba I-U a probei S1-52, cu morfologie de plachete hexagonale bine definite cu o grosime aproximativă de 700 nm (Fig. 4.25b), se observă o valoare constantă aproape nulă (1-5 μA) a curentului în domeniul de tensiuni cuprins între -1 V și +5 V (Fig. 4.25a). Pentru domeniul de polarizare pozitivă (0-5 V), valoarea rezistenței este de 1,39 $\text{M}\Omega$, aceasta scade cu trei ordine de mărime (2,75 $\text{k}\Omega$) în domeniul de polarizare negativă pe intervalul cuprins între -5 V și -2 V.



[0,025M]:[0,0125M] 120 min,
 substrat S1
 fază HDL
 $\text{Zn}_{0.61}\text{Al}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.195} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 faze secundare $\text{O}_8\text{H}_{32}\text{N}_8\text{C}_{28}$



Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

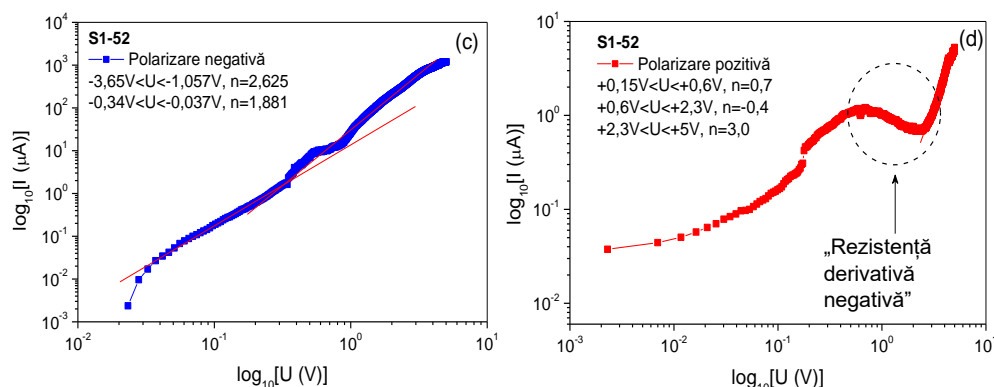


Fig. 4.25. Caracteristica I-U a probei S1-42 (a), imagine SEM aferentă (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

La proba S1-52 apare un fenomen neîntâlnit la alte probe prezentate, numit „rezistență derivativă negativă”, evidențiată în Fig. 4.25d, în intervalul de tensiuni cuprins între +0,7 și +2,3 V, cu o valoare a rezistenței electrice derivativă (R_{diff}) de $-0,28 \Omega$. Această comportare merită a fi investigată pentru aplicații noi în dispozitive de tip diode tunel, diode Gunn, tranzistori unijonțiune. În cazul acestei probe, apare o schimbare a mecanismului de conducție la tensiunea aplicată de 2,37 V în polarizare pozitivă și $-0,34 \text{ V}$ în sensul negativ de polarizare.

În Figura 4.26 se prezintă caracteristica I-U a probei S1-12 cu morfologie de nanopereți cu o grosime aproximativă de 260 nm (Fig. 4.26b), intensitatea curentului variază pe diferite intervale de tensiuni așa cum se vede în figură (Fig. 4.26a).

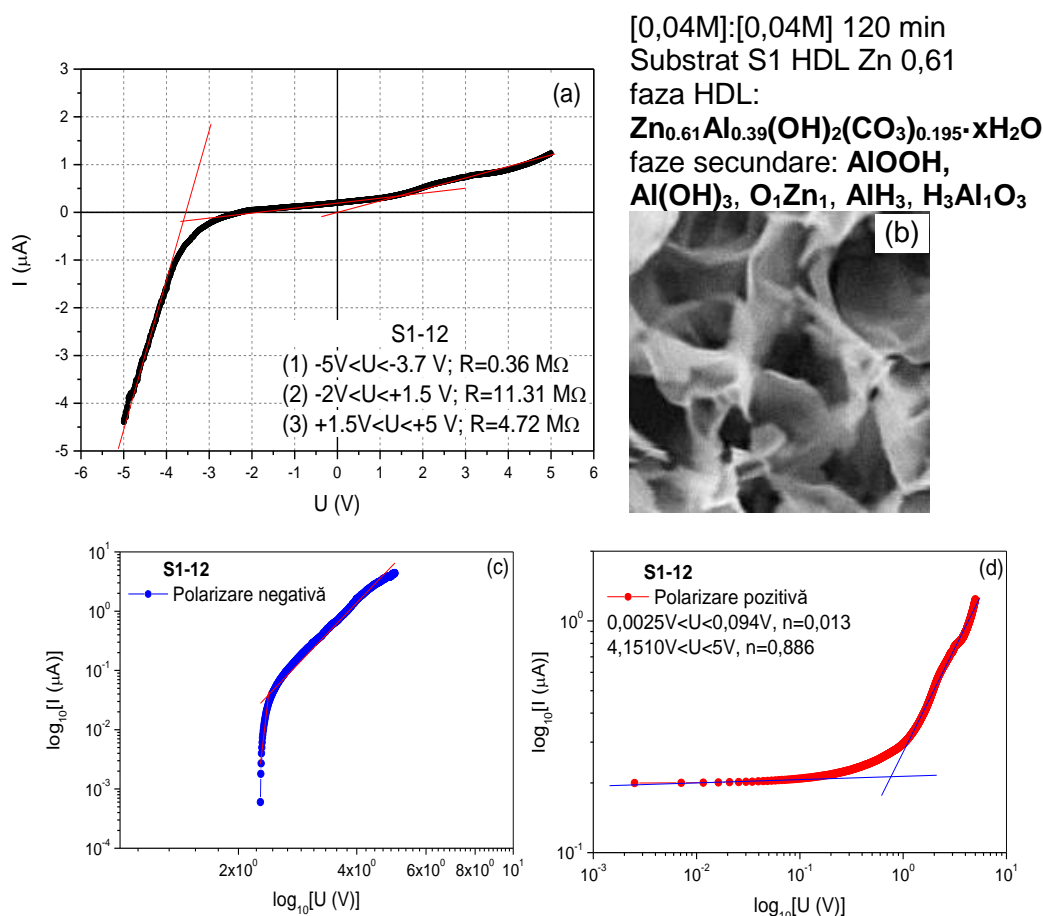


Fig. 4.26. Caracteristica I-U a probei S1-12 (a), imagine SEM aferentă probei S1-12 (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Valoarea rezistenței electrice este de 11 M Ω în domeniul de tensiuni cuprins între -2 și +1,5 V, intensitatea curentului variind monoton la tensiuni mai mari de -3,7 V în polarizare negativă, determinând o valoare a rezistenței electrice de 0,36 M Ω și de 4,72 M Ω în polarizare pozitivă, pentru tensiuni mai mari de +1,5 V. Pantei curbei I-U în scară logaritmică are valoarea de 0,89 la tensiuni peste +4,1 V, indicând un mecanism de tip ohmic pentru acest interval.

În Figura 4.27 se prezintă caracteristica I-U a probei S3-12 cu morfologie de nanopereți cu o grosime aproximativă de 54 nm (Fig. 4.27b). Valoarea rezistenței electrice variază pe diferite intervale de tensiuni așa cum se vede în Fig. 4.27a.

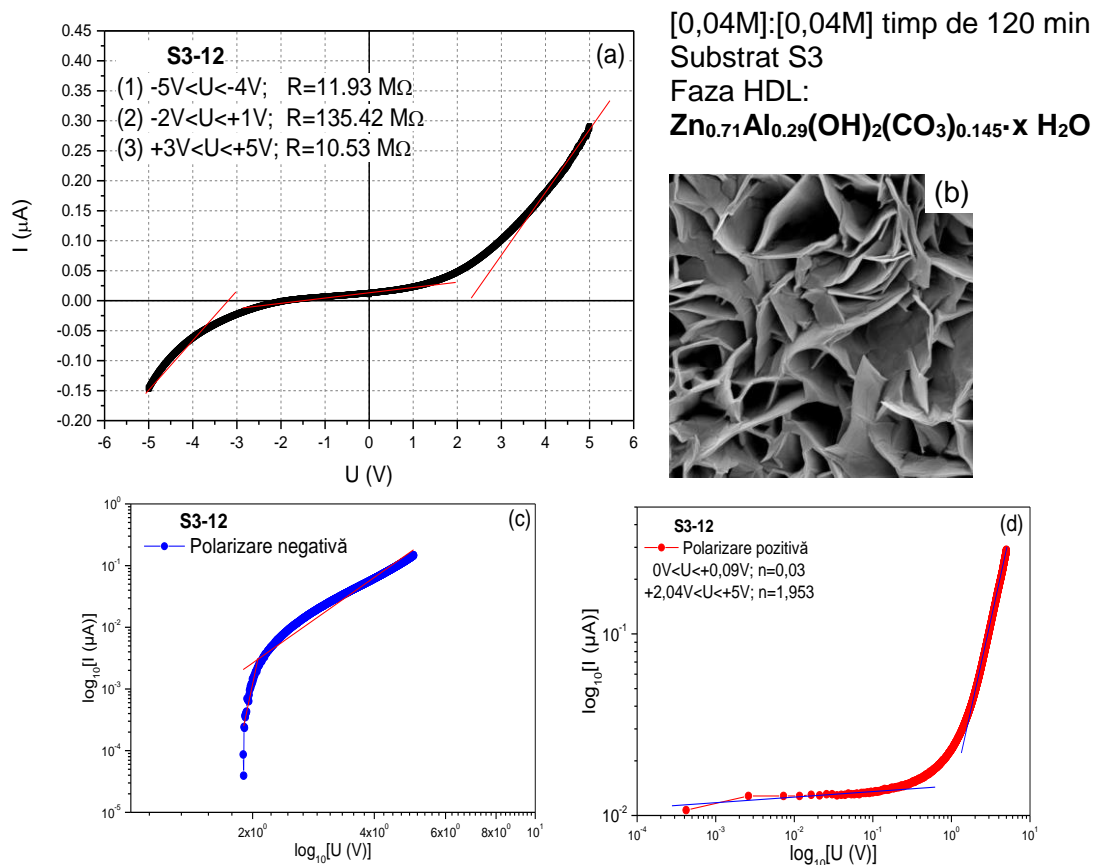


Fig. 4.27. Caracteristica I-U a probei S3-12 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Din curba I-U (Fig. 4.27a) s-a calculat o valoare a rezistenței electrice de 135 M Ω în intervalul de tensiuni cuprins între -2 și +1 V, aceasta scăzând la o valoare aproximativă de 10,5 M Ω la tensiuni mai mari de +4 V în polarizare pozitivă și pentru tensiuni mai mari de -4 V în polarizare negativă. Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este de 0,03 pentru tensiuni până la +0,09 V și crește la 1,953 la tensiuni peste +2 V.

În Figura 4.28 se prezintă caracteristica I-U a probei S2-63 cu morfologie de plachete cu grosime aproximativă de 80 nm (Fig. 4.28b).

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

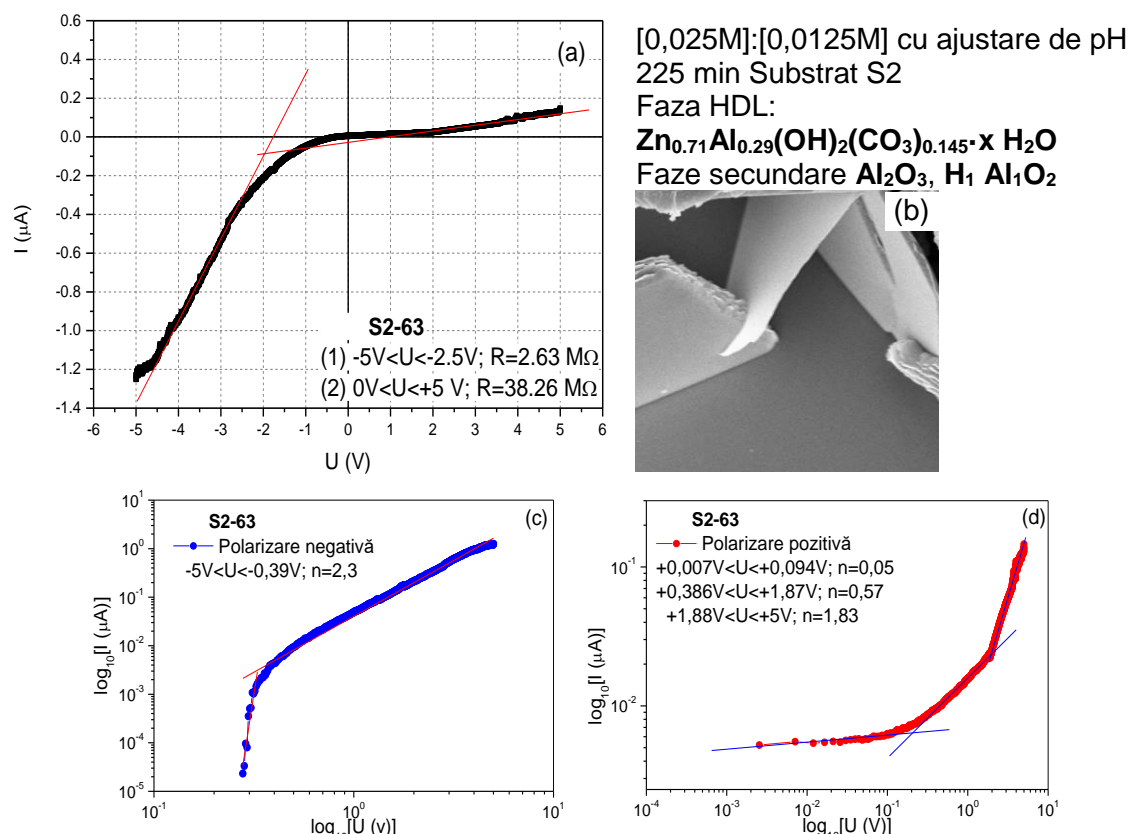
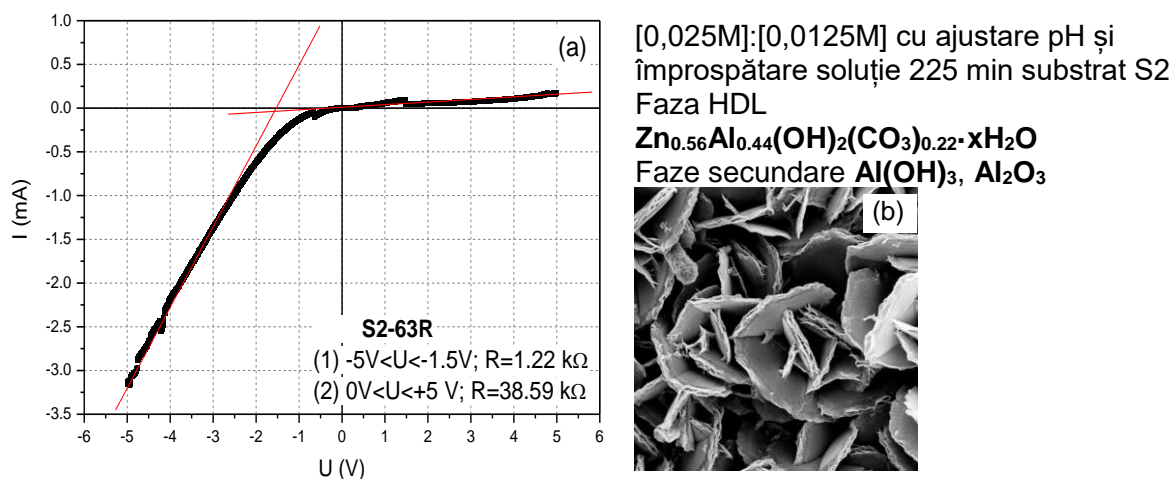


Fig. 4.28. Caracteristica I-U a probei S2-163 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

La proba S2-63 crescută din soluție mai diluată, rezistența electrică este de $2,63\text{ M}\Omega$, constantă pe intervalul de tensiuni cuprins între -5 și $-2,5\text{ V}$ și de aproximativ $38\text{ M}\Omega$ pe intervalul de tensiuni pozitive. În polarizare pozitivă, mecanismul de conducție se schimbă de 2 ori, așa cum indică valoarea pantei curbei I-U (Fig. 4.28d). Panta are valoarea $0,05$ pentru tensiuni până la $0,094\text{ V}$, crește la $0,57$ pentru tensiuni până la $1,87\text{ V}$ și la $1,83$ pentru tensiuni până la 5 V . În Figura 4.29 se prezintă caracteristica I-U a probei S2-63R cu morfologie de plachete cu o grosime aproximativă de 130 nm (Fig. 4.29b).



Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

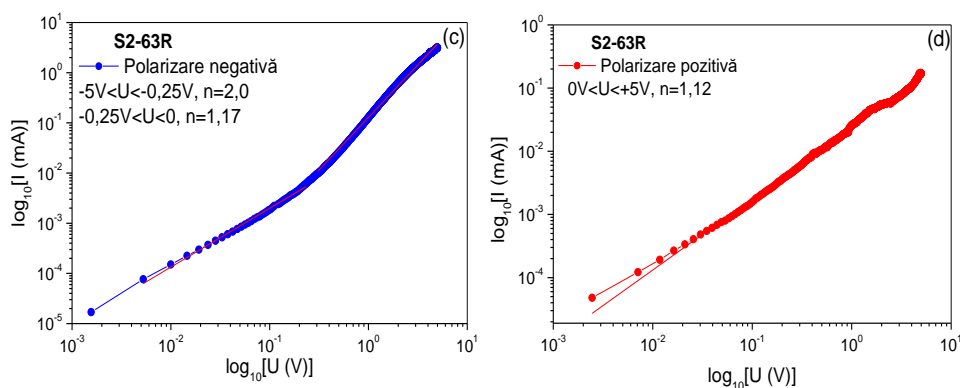


Fig. 4.29. Caracteristica I-U a probei S2-13R (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Valoarea rezistenței electrice a probei S2-63R rămâne constantă la valoarea de 38,59 k Ω pe aproape tot intervalul de tensiuni în polarizare pozitivă și scade la 1,22 k Ω în intervalul de tensiuni cuprins între -5 și -1,5 V. Comparând aceste valori cu cele obținute în cazul probei S2-13, se observă că înprospătarea soluției de creștere a condus la obținerea unui film nanostructurat 2D cu plachete mai mici, mai subțiri și mai bine interconectate a cărei rezistență electrică a scăzut cu trei ordine de mărime.

În Figura 4.30 se prezintă caracteristica I-U a probei S3-63R cu morfologie de plachete de grosime aproximativă de 180 nm (Fig. 4.30b).

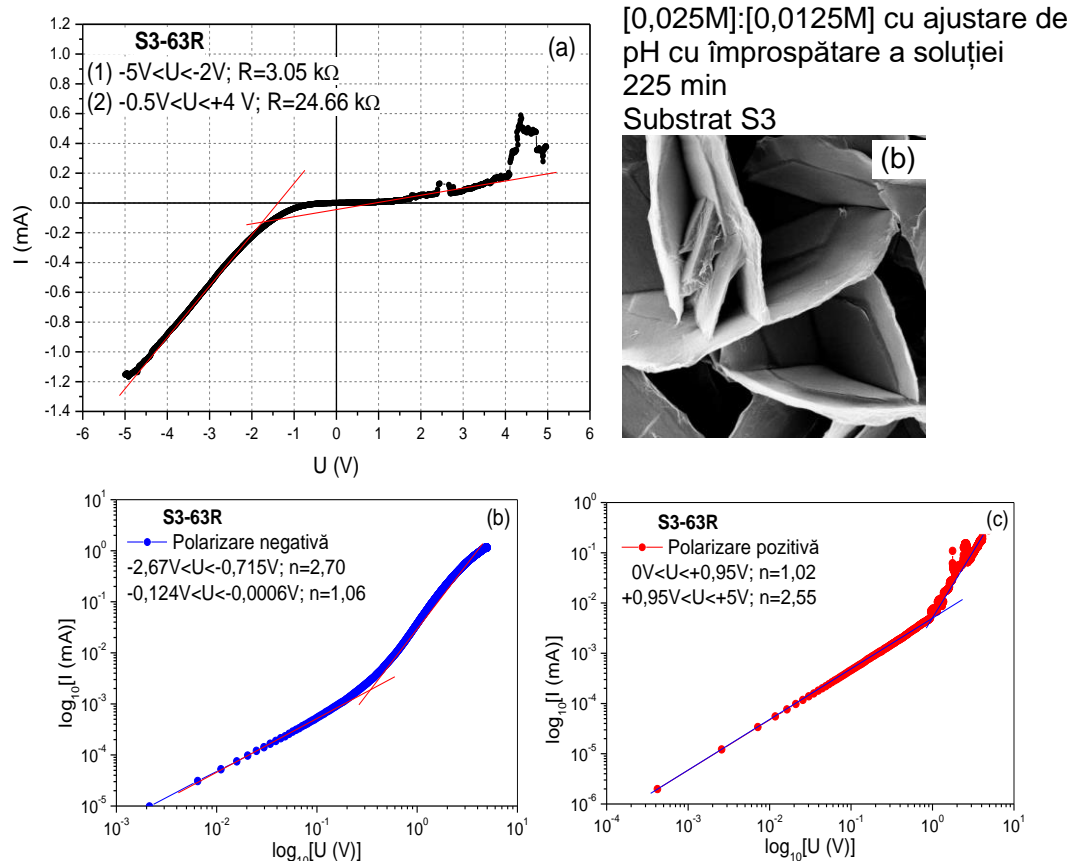


Fig. 4.30. Caracteristica I-U a probei S3-63R (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

În cazul filmului S3-63R, valoarea calculată a rezistenței electrice este de 24,66 k Ω în intervalul de tensiuni cuprins între -0,5 și +4 V. În polarizare negativă (între -5 și -2 V), rezistența filmului scade la 3k Ω . Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică (Fig. 4.30b-c) este 1,02 pentru tensiuni de până la 1 V în polarizare pozitivă, indicând un mecanism de conducție ohmică.

Pentru tensiuni mai mari de 1 V, panta crește la 2,5. Valoarea supraunitară (2,7) a fost obținută și în polarizare negativă pentru tensiuni cuprinse între -2,7 V și -0,7 V, sugerând o conducție prin curenți limitați de sarcină spațială (C.L.S.S.).

În Figura 4.31 sunt prezentate caracteristicile I-U ale filmelor ZnAl-HDL nanostructurate 2D obținute care nu mai prezintă valori constante ale intensității curentului în jurul originii. Valoarea intensității curentului variază aproximativ linear odată cu creșterea tensiunii, în ambele sensuri de polarizare (pozitiv și negativ).

Din analiza caracteristicilor I-U (Fig. 4.31) rezultă două aspecte de comportare neliniară:

1. Curbele prezintă histeresis, panta curbei în sensul de creștere a tensiunii fiind diferită de panta curbei în sensul de descreștere;
2. Curbele nu sunt simetrice în raport cu originea, în sensul că panta la creștere în polarizare pozitivă este diferită de panta de creștere în polarizare negativă.

Pe baza valorii pantei curbei I-U în scară logaritmică, s-a verificat pentru ce interval de tensiuni aplicate (doar pe primul ciclu de polarizare de la -5 V și +5 V) mecanismul de conducție este de tip ohmic, și anume dacă panta curbei I-U are o valoare unitară ($m=1$).

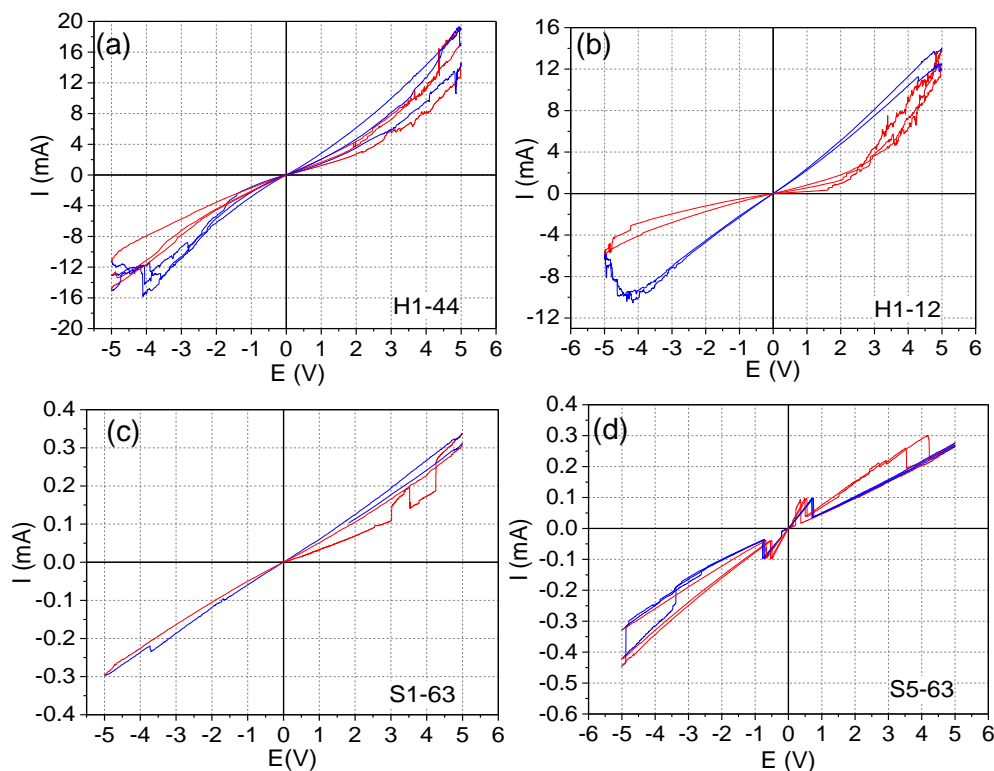


Fig. 4.31. Caracteristicile I-U ale probelor de ZnAl-HDL înregistrate după 1, 2, 3 cicluri efectuate în domeniul potențial cuprins între -5 și +5 V

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

În Figurile 4.32-4.35 sunt prezentate caracteristicile I-U în coordonate liniare și logaritmice corespunzătoare primului ciclu de polarizare cuprins între -5 și +5 V, pentru fiecare dintre probele prezentate în Figura 4.31, însoțite de imaginile SEM aferente acestor probe.

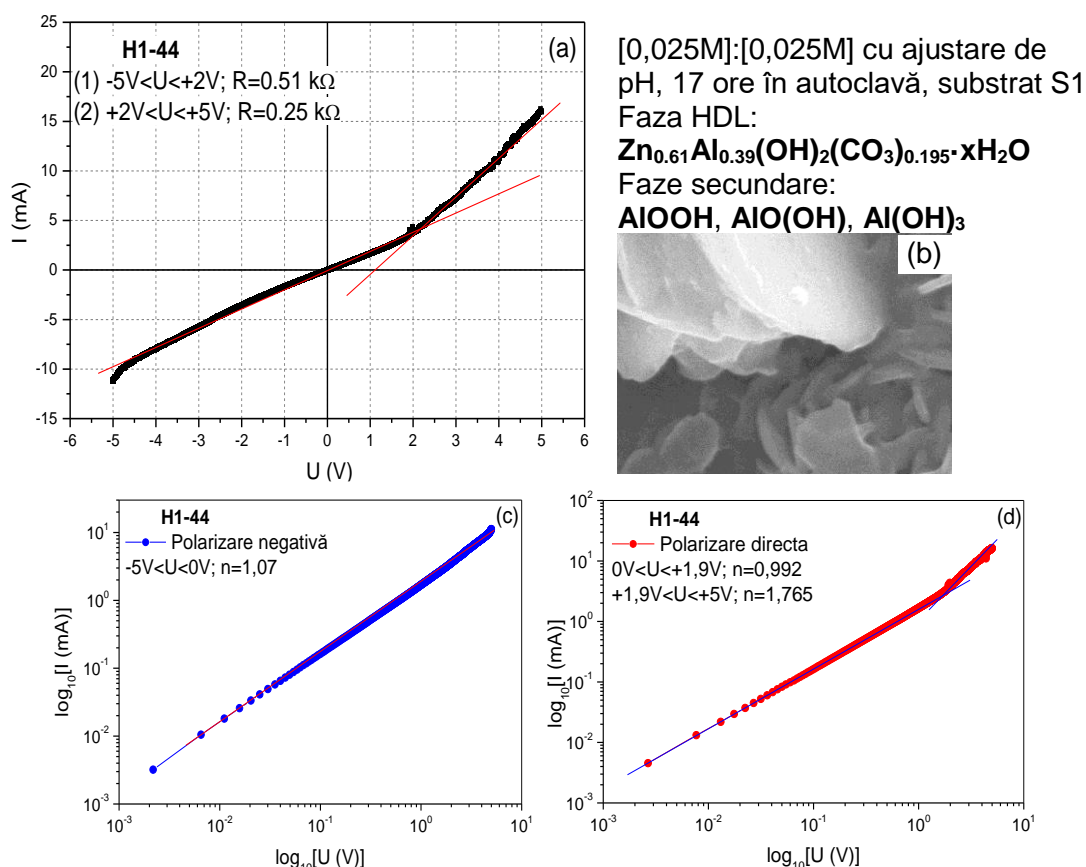


Fig. 4.32. Caracteristica I-U a probei H1-24 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

În Figura 4.32 se prezintă caracteristica I-U a probei H1-44, obținută prin metoda hidrotermală, cu morfologie de plachete rotunjite pe margini cu o grosime de aproximativ 130 nm (Fig. 4.32b). Din această curbă s-a obținut o valoare mică a rezistenței electrice, aproximativ 0,51 kΩ, valoare constantă în domeniul cuprins între -5 și +2 V (Fig. 4.32a).

Pentru filmul H1-44, valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este aproximativ 1 pe tot domeniul de polarizare negativă și până la +1.07 V (Fig. 4.32c). În polarizare pozitivă (Fig. 4.32d), la tensiuni mai mari de +1,9 V, are loc o schimbare a mecanismului de conducție electrică, de la conducție de tip ohmică la conducție de tip SSCL.

În Figura 4.33 se prezintă caracteristica I-U a probei H1-12, obținută de asemenea prin metoda hidrotermală, cu morfologie de nanopereți subțiri având o grosime aproximativă de 100 nm (Fig. 4.33b). Valoarea calculată a rezistenței electrice a acestui film este de aproximativ 1,54 kΩ, valoare care rămâne constantă în domeniul cuprins între -4 și +3 V (Fig. 4.33a).

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

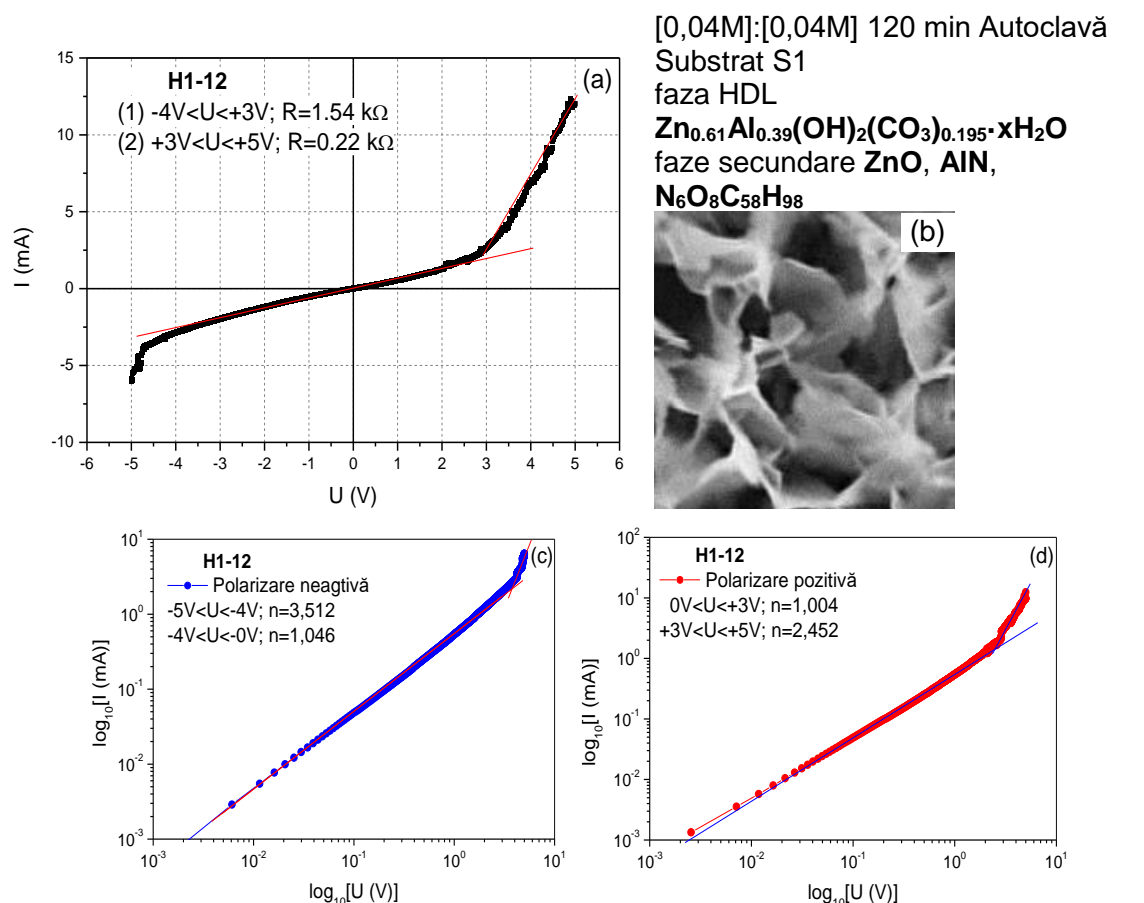
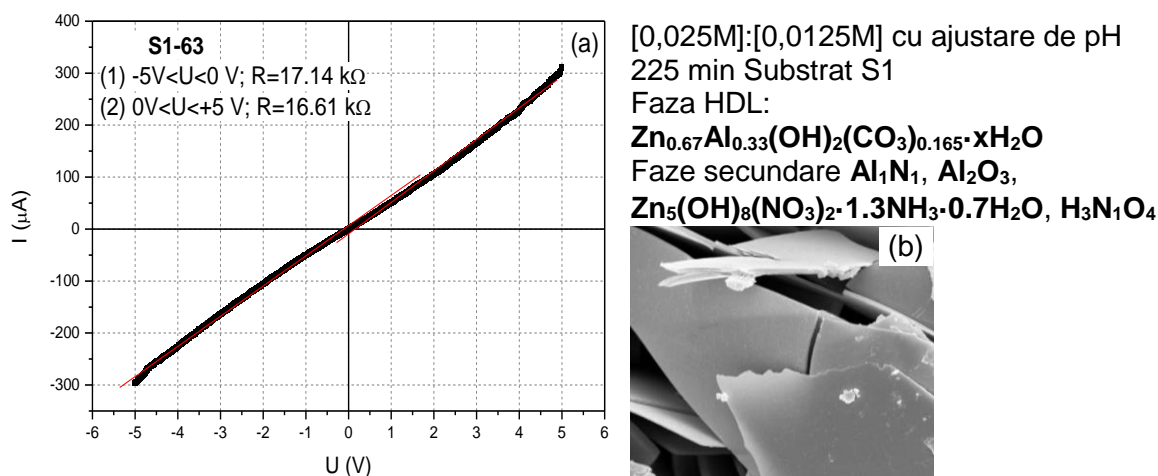


Fig. 4.33. Caracteristica I-U a probei H1-12 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este aproximativ egală cu 1 (Fig. 4.33c) pe domeniul de polarizare negativă de la $-4V$ până la $+3V$ în polarizare pozitivă. Panta crește la 2,452 (Fig. 4.33d) pentru tensiuni aplicate mai mari de $+3V$, indicând o schimbare a mecanismului de conducție. La fel apare și la tensiuni mai mari de $-4V$ în polarizare negativă, unde panta are valoarea 3,512.

În Figura 4.34 se prezintă caracteristica I-U a probei S1-63 cu morfologie de plachete subțiri având grosimea de aproximativ 118 nm (Fig. 4.34b).



Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

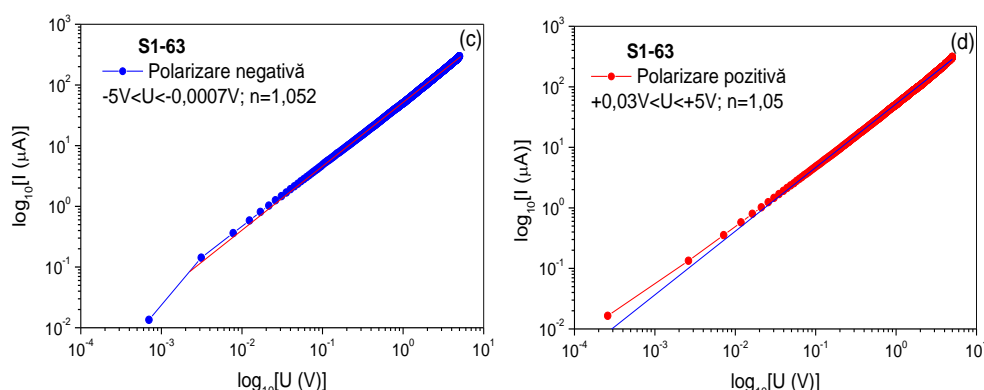


Fig. 4.34. Caracteristica I-U a probei S1-63 (a), imagine SEM aferentă probei (b) și caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

În cazul filmului S1-63, caracteristicile I-U sunt aproximativ liniare, simetrice și nu prezintă histeresis. Acestea indică o conducție ohmică pe întreg domeniul măsurat, fapt demonstrat și de panta dreptelor în coordonate logaritmice (Fig. 4.34c-d). Valoarea rezistenței electrice este de aproximativ 17 k Ω (Fig. 4.34a).

În Figura 4.35 este ilustrată caracteristica I-U a probei S5-63 cu morfologie de plachete cu o grosime aproximativă de 118 nm (Fig. 4.35b).

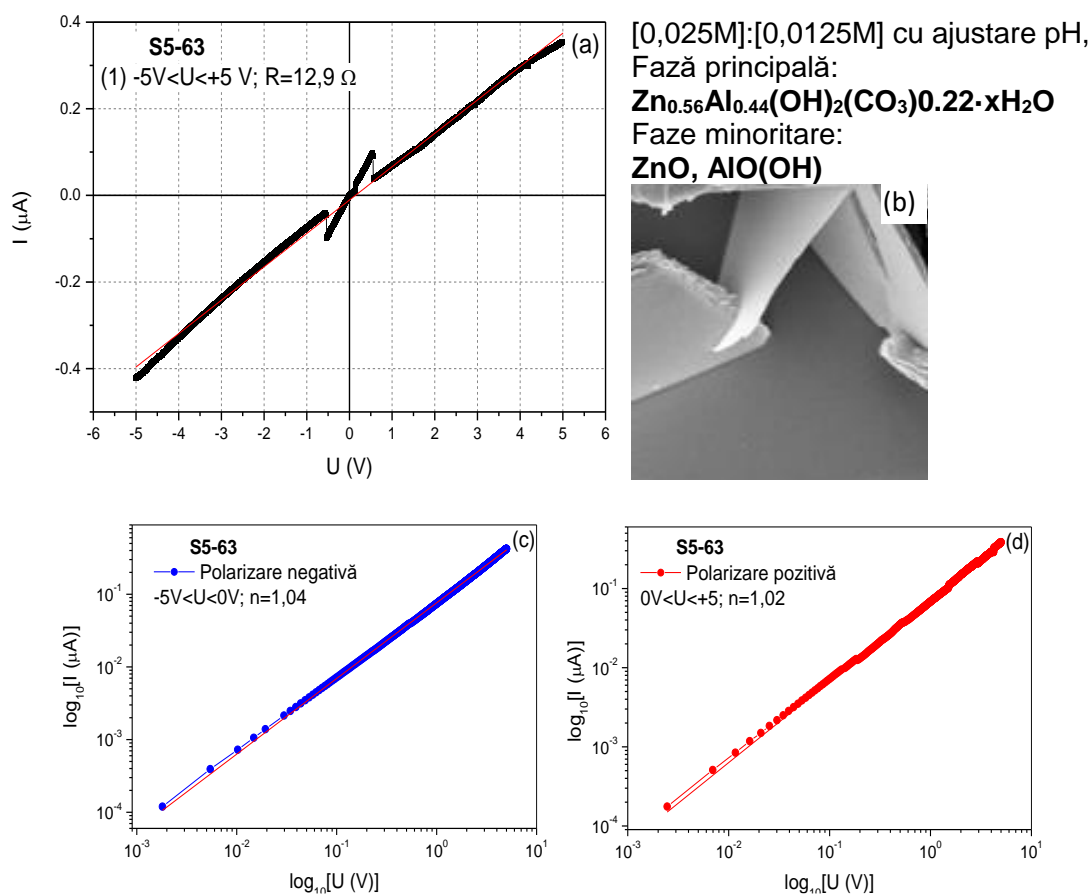


Fig. 4.35. Caracteristica I-U a probei S5-63 (a), imagine SEM aferentă probei (b), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (c) și pozitivă (d)

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

Caracteristica I-U a acestei probe prezintă o schimbare bruscă a valorii intensității curentului electric pe intervalul de tensiune -0,5 și +0,5 V, aceasta poate fi atribuită funcționării necorespunzătoare a aparatului de măsură la trecerea de pe o scară de sensibilitate la alta, caracteristica I-U prezintă o conducție de tip ohmic pe întreg domeniul măsurat, valoarea rezistenței electrice calculate fiind de 12,9 Ω (Fig. 4.35a). Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1 indicând un mecanism de conducție ohmică.

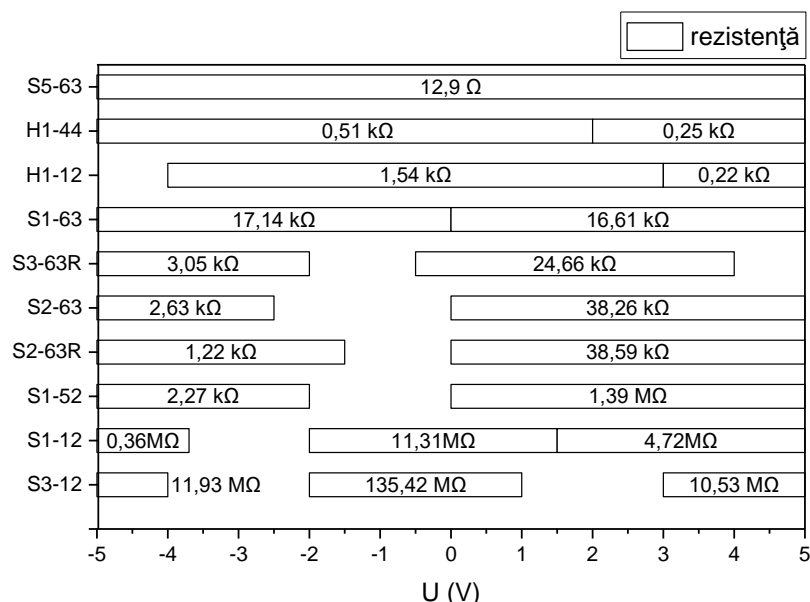


Fig. 4.36. Reprezentare grafică pe intervale de tensiune cuprinse între -5 și +5 V în care valorile rezistențelor rămân constante

Cea mai mică valoare a rezistenței electrice o are filmul obținut prin metoda CBD pe substrat de tip S5 (S5-13–12,9 Ω), urmat de cele obținute prin metoda hidrotermală pe substrat de tip S1 (H1-24-0,51 k Ω și H1-12–1,54 k Ω).

Probele obținute la o durată de 120 minute, din soluții concentrate [0,04M]:[0,04M], prezintă cele mai mari valori ale rezistivității (în domeniul M Ω), cu peste 3 ordine de mărime mai mari decât celelalte filme, creșterea duratei de sinteză de la 120 la 225 min determină o scădere a rezistivității electrice.

Filmele ZnAl-HDL obținute din soluție la presiune normală (metoda CBD) sau superioară presiunii atmosferice (metoda hidrotermală) prezintă comportări electrice diferite, dar care se pot încadra în două categorii:

- I. Filme la care intensitatea curentului măsurat are valori constante foarte mici în jurul originii, pentru un domeniu de tensiune aplicată mai mic sau mai mare;
- II. Filme la care intensitatea curentului măsurat nu este constantă în jurul originii, ci variază aproximativ liniar odată cu creșterea tensiunii, în ambele sensuri de polarizare (pozitiv și negativ).

Acest comportament electric este determinat de prezența unui număr mare de defecte și impurități în nanostructurile 2D obținute, defecte care sunt direct influențate de morfologia, compoziția de faze și structura filmelor. Defectele structurale constituie capcane de captură (trape) pentru purtătorii injectați prin electrozii metalici în stratul HDL. Purtătorii captați în capcane formează o sarcină spațială imobilă care nu participă la conducția curentului electric.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Pe lângă această sarcină imobilă, în straturile semiconductoare poate să mai apară și o sarcină spațială necompensată a purtătorilor injectați prin electrozi. Sarcina spațială totală influențează curenții din structurile metal-semiconductor iar mecanismele de conducție în acest caz poartă denumirea generică de curenți limitați de sarcina spațială (C.L.S.S.).

Studii suplimentare sunt necesare, pentru a lămuri grosimea substratului de aluminiu rămas în urma sintezei, acesta reprezentând un factor cheie în explicarea valorilor înregistrate în experimente.

4.6. Proprietăți fotocatalitice

Activitatea fotocatalitică (Fig. 4.37-4.39) ale probelor pe bază de ZnAl-HDL sintetizate, a fost evaluată în prin degradarea unei soluții de albastru de metilen (MB), considerat un compus de referință pentru măsurătorile fotocatalitice datorită faptului că degradarea acestuia poate fi monitorizată cu ușurință, prin măsurători de absorbție optică în domeniul vizibil.

În Figura 4.37 se prezintă variația intensității benzii de absorbție de la 665 nm din spectrele de absorbție UV-Vis ale eșantioanelor extrase din soluțiile albastru de metilen expuse radiației UV în prezența celei mai puțin sau mai active dintre toate probele ZnAl-HDL sintetizate și investigate.

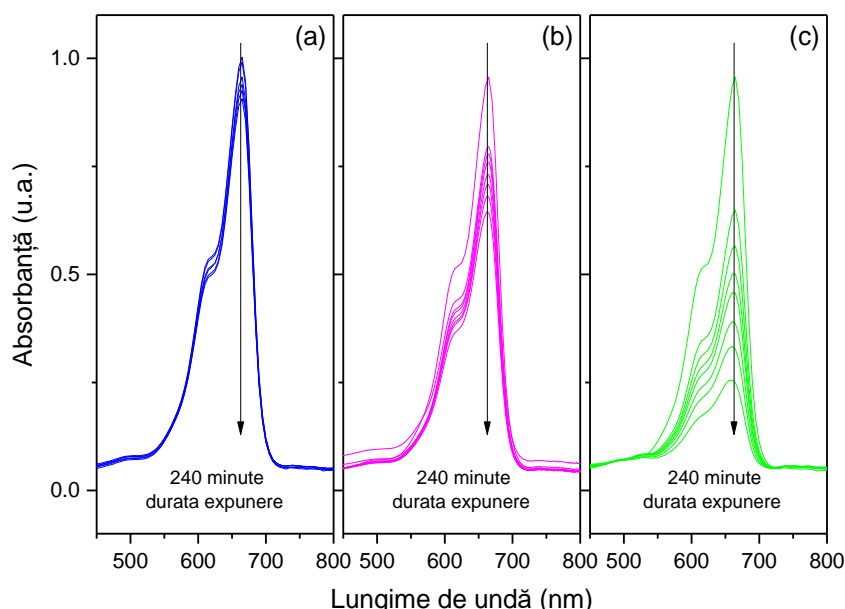


Fig. 4.37. Evoluția intensității benzii de absorbție de la 665 nm a soluției MB inițială (a) și a soluțiilor expuse degradării fotocatalitice în prezența filmelor de ZnAl-HDL: S1-31 (b) și H1-44 (c), funcție de durata de expunere la UV

Așa cum era de așteptat, în absența unui fotocatalizator, intensitatea benzii scade foarte puțin (Fig. 4.37a). În cazul utilizării filmelor ZnAl-HDL, intensitatea benzii de absorbție scade proporțional cu fotoactivitatea acestora. Se observă o degradare mult mai accentuată a colorantului MB în cazul utilizării drept fotocatalizator a probei HT1-44 în autoclavă în soluție $[Zn^{2+}]:[HMTA]$ [0,25]:[0,25] timp de 17 ore (Fig. 4.37b), în comparație cu cazul utilizării probei S1-31 (Fig. 4.37c).

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL



Fig. 4.38. Aspectul degradării (decolorării) soluției de MB în prezența probelor H1-44, la diferite perioade de expunere UV (între 0-240 minute)

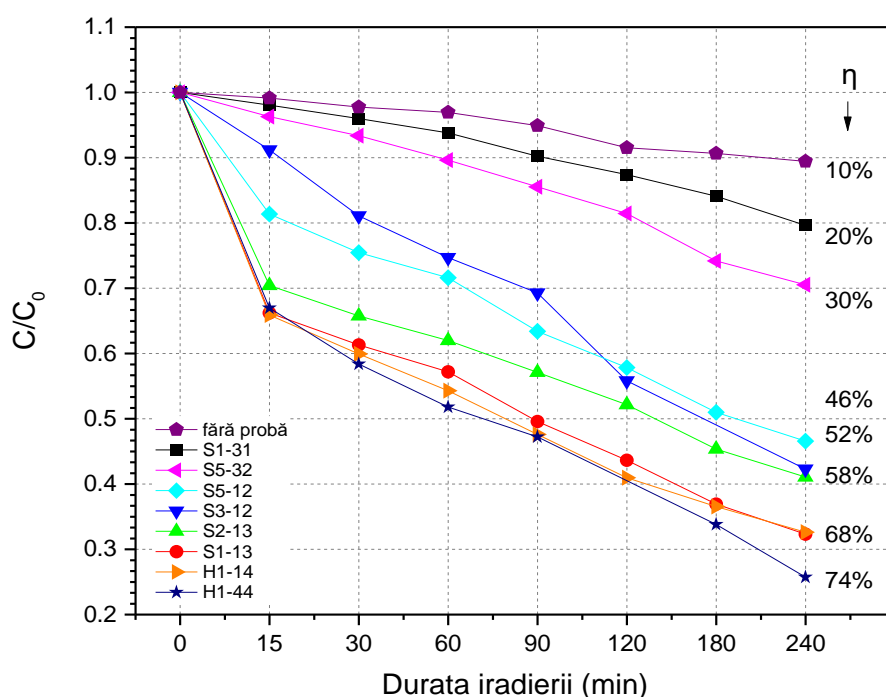


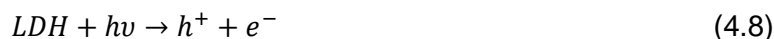
Fig. 4.39. Evoluția în timp a concentrației normalizate de MB în timpul iradierii UV a probelor timp de 240 min

În Figura 4.39 este ilustrată evoluția raportului dintre concentrația colorantului MB rămasă în soluție la diferite durate de iradiere UV și concentrația în soluția inițială de MB, în prezența probelor ZnAl-HDL sintetizate, cu rol de fotocatalizator. Toate probele testate prezintă activitate fotocatalitică. Probele cu cel mai mic randament au fost obținute la durate scurte de sinteză, 60 și 120 min. Cele mai eficiente sunt probele obținute pe substrat de tip S1 prin creștere din baia chimică timp de 225 minute și prin creștere hidrotermală timp de 17 ore, cu un randament de fotodegradare de 68% și respectiv 74%.

Filmul cu cea mai bună activitate fotocatalitică, H1-44, conține cantitatea cea mai mică de ZnO și este constituit din plachete hexagonale dispuse compact și majoritar paralel cu suprafața substratului. Considerăm că poziționarea paralelă a plachetelor ZnAl-HDL în raport cu suprafața substratului are o contribuție importantă în creșterea activității catalitice deoarece oferă o bună accesibilitate a luminii UV la centrii activi în fotocataliză.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Comportamentul fotocatalitic al filmelor semiconductoare este strâns corelat cu structura cristalină a materialului semiconductor, dimensiunea cristalitelor, suprafața specifică și fețele active, precum și concentrația grupărilor $-OH^-$ supraficiale [1.26] [4.13]. Mecanismul de fotocataliză poate fi atribuit stărilor donoare și acceptoare cauzat de factorii intrinseci și extrinseci [4.14]. Așadar, moleculele de MB vor reacționa cu probele catalizator de tip ZnAl-HDL [4.15].



unde: + poluanți \rightarrow produși de degradare iar + poluanți \rightarrow produși de degradare;

O inhibare a reacției de fotocataliză este cauzată de absorbția grupărilor de către posibili anioni de intercalare, conform reacțiilor [1.63]:



Trasarea graficului cu privire la activitatea fotocatalitică s-a realizat prin extragerea valorilor de intensitate maximă din dreptul picului de 665 nm, reprezentând intensitatea absorbției probelor a câte 5 mL de soluție de MB.

4.7. Concluzii parțiale

În cadrul studiului prezentat au fost obținute structuri cristaline ZnAl-HDL și ZnO sintetizate utilizând substraturi imersate în acetat de zinc dihidratat și hidroxid de potasiu sub formă de plachete HDL interconectate și uniforme.

Din micrografiile SEM obținute pentru probele sintetizate prezintă morfologia structurilor ale ZnAl-HDL ce variază în mod semnificativ odată cu modificarea tipului substratului, temperaturii și timpului de sinteză. S-au obținut plachete hexagonale tip *foi-brusci* cu grosimea medie între 16 și 32 nm. Utilizarea unei concentrații molare de [0,04M] în reacția de sinteză, a rezultat în obținerea unor filme ce au crescut cu o morfologie de tip nanopereți iar la concentrații mai scăzute [0,025M] a determinat obținerea nanostructurilor cu morfologie de plachete hexagonale bine definite orientate perpendicular pe suprafața substratului.

Imaginile SEM ale filmelor sintetizate pe substraturi de tip S1 indică o schimbare importantă de morfologie atât la schimbarea concentrației soluției de precursori, cât și la schimbarea pH-ului acesteia (Fig. 4.4). Creșterea din soluții cu rapoarte molare [0,04M]:[0,04M] (S1-12) și [0,025M]:[0,025M] (S1-31) la durate relativ mari (120 min) conduce la formarea de nanoroduri autoasamblate peste un strat de bază continuu format din plachete subțiri crescute perpendicular pe substrat.

În cazul ajustării pH-ului (aproximativ 10), morfologia acestor probe se schimbă semnificativ prin lipsa asociațiilor de nanofire de pe suprafață și evidențierea modificării aspectului și dimensiunilor plachetelor (S1-22, S1-42, S1-62). Astfel, utilizarea concentrației de [0,04M]:[0,04M] a condus la obținerea de morfologii de nanoplachete subțiri cu suprafața mică HDL, datorită numărului mare de nuclee de cristalizare. În cazul probei obținute cu raportul

Contribuții la obținerea din soluție și caracterizarea materialelor nanostructurate 2D pe bază de ZnAl-HDL

molar [0,025M]:[0,0125M] (S1-42) se observă lipsa formațiunilor de nanofire autoasamblate, filmul fiind format doar din plachete iar ajustarea pH-ului a avut ca efect creșterea suprafeței plachetelor concomitent cu scăderea grosimii acestora.

Prin metoda de difracție de raze X s-au identificat prezența fazelor cristaline de hidroxid de zinc și aluminiu hidratat carbonatat. Difractogramele XRD arată picuri caracteristice compusului de tip hidroxid de zinc și aluminiu hidratat carbonatat $Zn_{0,56}Al_{0,44}(OH)_2(CO_3)_{0,22} \cdot xH_2O$ și $Zn_{0,61}Al_{0,39}(OH)_2(CO_3)_{0,195} \cdot H_2O$, cu parametrii de rețea variind astfel: $a = 3,01\text{--}3,08 \text{ \AA}$ și $c = 22,8\text{--}24,7 \text{ \AA}$, grosimea stratului de brucit $c' = 7,7\text{--}8,2 \text{ \AA}$. Aceste valori scad odată cu creșterea duratei de sinteză. Distanța interplanară indică prezența anionilor carbonici, în acord cu datele din literatura de specialitate.

Rezultate arată faptul că cristalinitatea fazei HDL scade odată cu creșterea raportului molar, datorită distorsiunilor ce apar în rețelele straturilor de hidroxizi dată de diferența mărimii razei ionice a Zn^{2+} și Al^{3+} , în plus s-au format și alte faze în afară de ZnO.

Concomitent cu faza de HDL au fost obținute și faze de ZnO și $ZnAl_2O_4$, prezența acestor faze a condus la creșterea energiei benzii interzise. Valoarea energiei benzii interzise a fazei HDL corespunde interstratului (intercalat) de CO_3^{2-} cu tranziția directă a electronilor de la oxigen $2p$ către nivelele metalului ns sau np ($n=4$ pentru Zn și $n=3$ pentru Al). Energia benzii interzise de aproximativ 3,3 eV este atribuită fazei de ZnO.

Analiza termogravimetrică (curba TGA) a pus în evidență etapele de descompunere în intervalul $RT\text{--}1000^\circ C$, astfel: pierdere de masă de 7,61%, până la $172^\circ C$ ce poate fi atribuită evaporării de molecule de apă; pierdere de masă de 2,80% de până la $227^\circ C$, ce poate fi atribuită dehidroxilării; pierdere de masă de 5,93% până la $313^\circ C$, atribuită procesului de eliminare a anionilor dintre straturi.

Spectrele FT-IR confirmă prezența anionilor intercalați CO_3^{2-} , cu banda de absorbție stabilită la 1354 cm^{-1} . Valorile energiei benzii interzise determinate prin tehnica UV-VIS de reflexie difuză pe suprafața probelor variază între 3,2 și 5,3 eV.

Proprietăți optice, filmele de ZnAl-HDL prezintă mai multe nivele de energie a benzii interzise: E_{g1} corespunde fazei de ZnO, E_{g2} și E_{g3} corespund NO_3^- și CO_3^{2-} din interstraturile HDL.

Fotodegradarea MB a fost evaluată cu ajutorul spectrofotometrului prin determinarea evoluției intensității picului de absorbție la 665 nm în urma expunerii la radiație UV a filmelor la intervale de 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240 minute de la începerea experimentului. Toate probele testate prezintă activitate fotocatalitică, randamentul acesteia variază de la 20% până la 74% funcție de parametrii de sinteză. Probele cu randamentul cel mai ridicat de 74%, 68% au fost obținute pe substrat de tip S1 pe durate mari de sinteză de 225 minute și 17 ore, valorile fiind determinate la sfârșitul perioadei de 240 minute de iradiere.

Cu privire la proprietățile electrice ale nanostructurilor pe bază de ZnAl HDL:

Proba cea mai puțin rezistivă este cea obținută pe substrat de tip S5 ($S5\text{--}13\text{--}12,9 \Omega$), urmată de probele obținute prin metoda hidrotermală pe substrat de tip S1 ($H1\text{--}24\text{--}0,51 \text{ k}\Omega$ și $H1\text{--}12\text{--}1,54 \text{ k}\Omega$). În condiții normale, probele obținute la o durată de 120 de minute prezintă cele mai mari valori ale rezistivității (cu o creștere de peste 3 ordine de mărime), însă creșterea duratei de sinteză la 225 min a dus la o scădere a rezistivității electrice.

Filmele subțiri sunt caracterizate de un număr mare de defecte și impurități, care constituie capcane de captură (trape) pentru purtătorii injectați prin electrozii metalici în strat. Purtătorii captați în capcane formează o sarcină spațială imobilă ce nu participă la conducția curentului electric. Pe lângă această sarcină imobilă, în straturile semiconductoare poate să mai apară și o sarcină spațială necompensată a purtătorilor injectați prin electrozi.


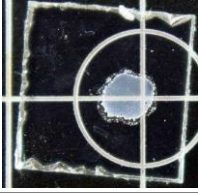
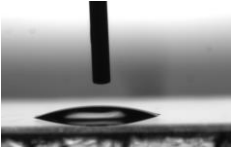
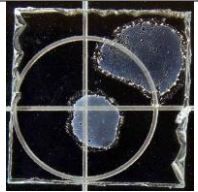
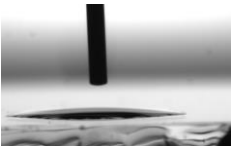
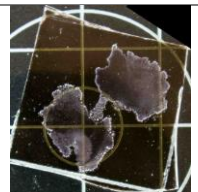
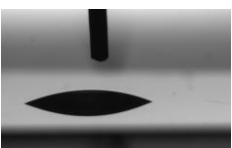
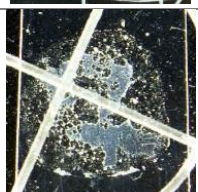
CAPITOLUL 5

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea filmelor subțiri semiconductoare pe bază de CuI utilizând două metode: depunerea directă pe substrat a unei soluții de iodură de cupru prin metoda centrifugării (spin-coating) și metoda iodurării filmului de Cu. Scopul cercetării experimentale a constat în studierea influenței condițiilor de sinteză asupra morfologiei, structurii chimice și cristaline, proprietăților optice și electrice ale filmelor de CuI. De asemenea, se prezintă caracteristicile unor dispozitive de construcție analogă unui tranzistor având drept canal film semiconductor de CuI depus prin metoda spin-coating.

5.1. Umectabilitatea substraturilor

Umectabilitatea suprafeței substraturilor preconizate a fi utilizate pentru creșterea filmelor a fost investigată prin măsurarea unghiului de contact dintre substrat și soluția precursoră de CuI (0,006M) dizolvată în acetonitril, în vederea previzionării aderenței filmului depus. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 5.1.

Substrat	Unghiul de contact măsurat	Imagine foto, profil	Imagine fotografică
sticlă	27°		
sticlă/ ATO	25°		
sticlă/ Cu	27°		
PET/ ITO	29°		

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de Cul

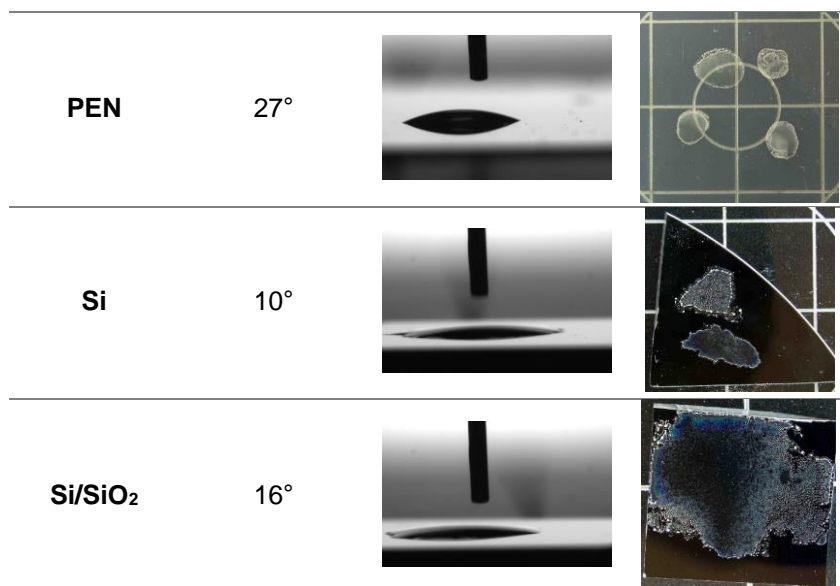


Fig. 5.1. Valorile măsurate ale unghiului de contact dintre diferite substraturi și picătura de soluție Cul (0,006M)

Pe baza valorilor unghiului de contact prezentate în Figura 5.1, se poate aprecia că cea mai bună aderență a filmului se poate obține pe substraturile de Si și Si/SiO₂, care indică cea mai mică valoare a unghiului de contact.

5.2. Grosimea filmelor

Grosimea straturilor depuse prin cele două metode, depunerea prin centrifugare din soluție de Cul și iodurarea filmului de Cu, a fost măsurată prin metoda profilometrică (Fig. 5.2).

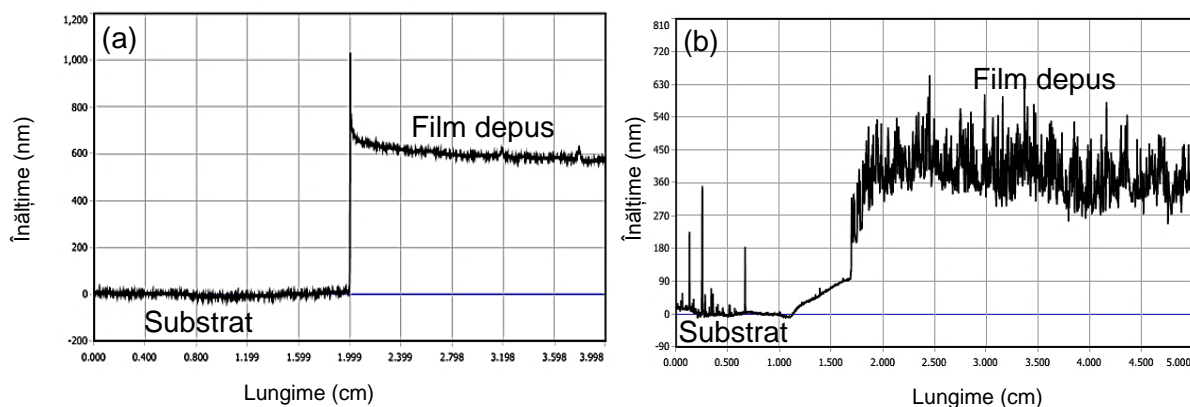


Fig. 5.2. Măsurarea grosimii filmelor subțiri de Cul obținute prin depunere spin-coating cu 20 de straturi D2O (a) și iodurare (b), pe substrat de sticlă

Grosimea filmelor de Cul depuse prin centrifugare a variat de la 114 nm (1 strat) la 216 nm (2 straturi), 226 nm (5 straturi) și 600 nm (20 straturi). În cazul filmului Cul obținut prin iodurarea unui film de Cu, grosimea este de 363 nm. Acesta din urmă a prezentat și o rugozitate mult mai mare (Fig. 5.2b).

5.3. Comportarea termică a precursorului

Curbele de analiză termogravimetrică și analiză de calorimetrie diferențială (DSC) prezentate în Figura 5.3 au pus în evidență stabilitatea termică și etapele de descompunere ale sării de Cul folosită ca precursor, în stare solidă și sub formă de soluție (0,006M) obținută prin dizolvare în

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

acetonitril. S-au pus în evidență procesele de transformare termică a acestora în intervalul 25-700°C în creuzet de Pt-Rh și respectiv 0-500°C în creuzet de Al.

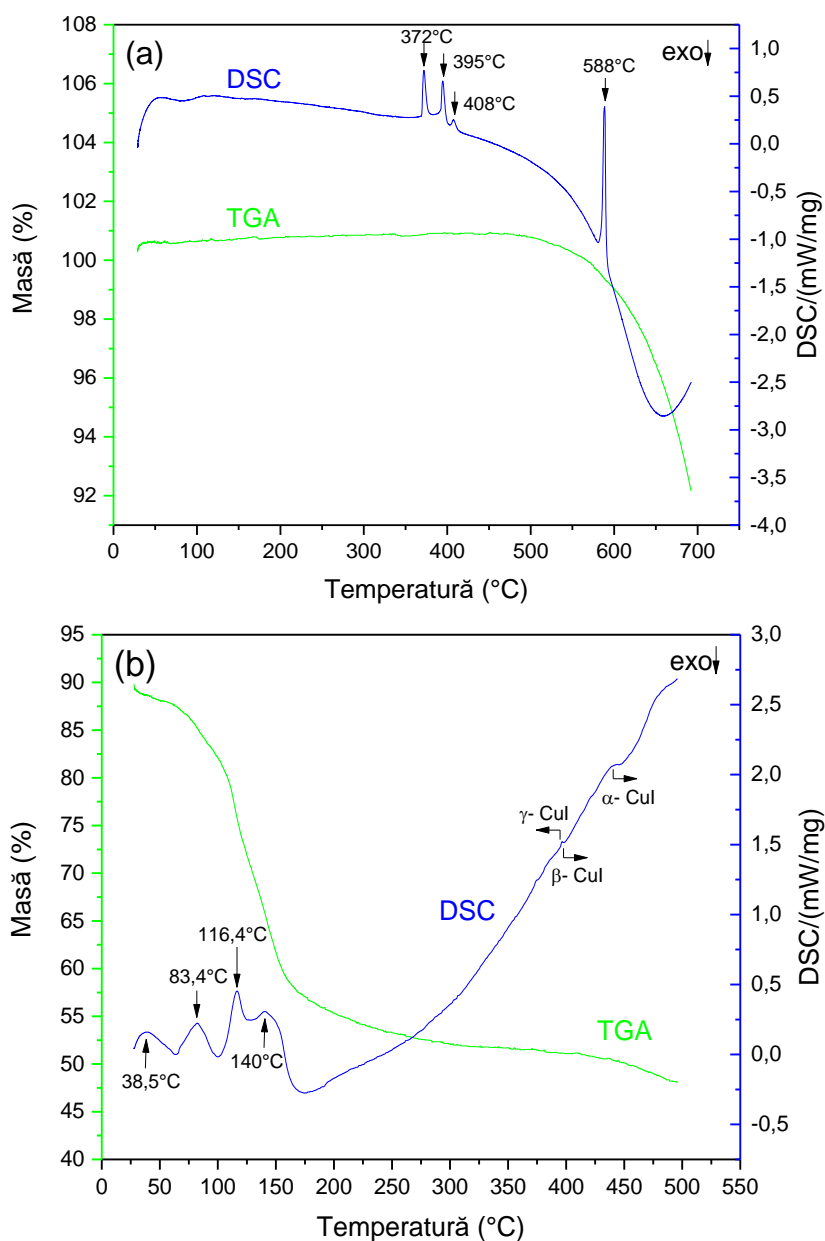


Fig. 5.3. Curbele de analiză termogravimetrică și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) ale reactivului CuI solid (a) și ale soluției de CuI 0,006M (b)

În cazul sării solide de CuI, curba DSC (culoare albastră) prezintă patru picuri endoterme (Fig. 5.3a). Picul de la 372°C corespunde tranziției de fază $\gamma \rightarrow \beta$ a CuI, cel de-al doilea pic cu maxim la 395°C corespunde tranziției de fază $\beta \rightarrow \alpha$ a CuI, iar al treilea pic de la 408°C poate fi asociat cu cristalizarea fazei α -CuI [5.1]. La temperatura de 588°C are loc trecerea în faza lichidă a α -CuI; începând de la această temperatură se observă pe curba termogravimetrică (TGA) un proces cu pierderi de masă accentuate, care însumează 8,44% până la 700°C.

În Figura 5.3b, corespunzătoare soluției de CuI (0,06M), curba TGA indică faptul că descompunerea termică se desfășoară în mai multe etape endoterme: la 83,4°C se observă viteza maximă de evaporare a solventului, după care începe eliminarea iodului din probă, care în final se transformă în Cu metalic prin eliminarea completă a iodului.

5.4. Morfologia filmelor de Cul obținute din soluție

În vederea obținerii filmelor de Cul, s-a utilizat metoda propusă de Amalina și colaboratorii [1.74], cu modificări în ceea ce privește concentrația soluției de Cul. Acetonitrilul a fost ales ca solvent deoarece conferă bună solubilitate precursorului de Cul la temperatura camerei, fapt care previne oxidarea în aer și permite obținerea de filme de Cul subțiri transparent optice, ușor observabile în cazul substraturilor din sticlă [1.101]. Pe lângă aceasta, solventul menționat ajută la recristalizarea rapidă a Cul deoarece acetonitrilul este un solvent cu volatilizare rapidă la temperatura camerei [5.2].

Filmele au fost depuse prin metoda spin-coating pe substraturi de Si/SiO₂. Depunerea filmelor Cul a constat în aplicarea unui număr variabil de straturi la viteza de 3000 rpm, cu tratament termic timp de 5 minute la 80°C după fiecare depunere. Au fost obținute filme prin depuneri succesive până la 20 straturi (notate D1-D20).

În Figura 5.4 se prezintă substratul de Si/SiO₂ inițial și filmele de Cul depuse pe acest tip de substrat prin centrifugare cu număr diferite de straturi.

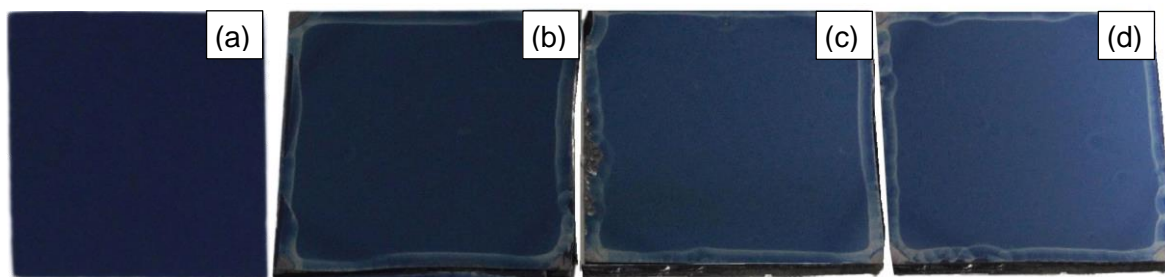
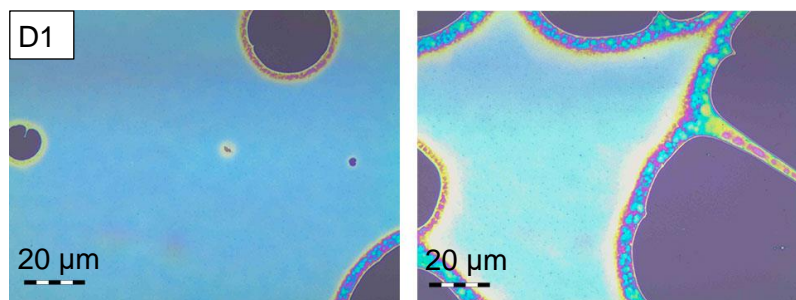


Fig. 5.4. Imagini ale substratului Si/SiO₂ înainte de depunere (a) și după depunerea filmelor de Cul cu 2 straturi (b), 10 straturi (c) și 15 straturi (d)

Imaginile de microscopie optică ale filmelor obținute prin depunerea succesivă a unui număr diferit de straturi, între 1 și 15, sunt prezentate în Figura 5.5.



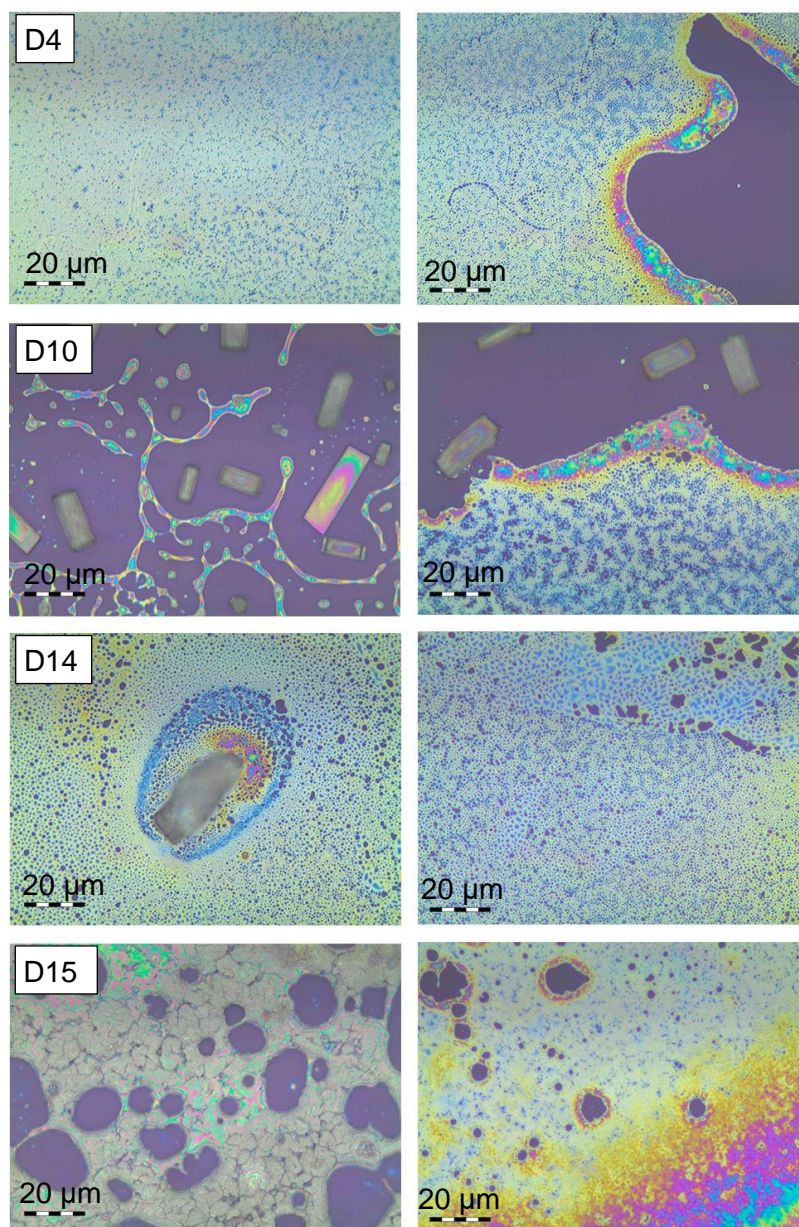
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.5. Micrografii optice în zona centrală (imagine stânga) și în zona periferică (imagine dreapta) ale filmelor de Cul depuse prin centrifugare pe substrat Si/SiO₂, cu număr diferit de straturi: 1 strat (D1), 4 straturi (D4), 10 straturi (D10), 14 straturi (D14) și 15 straturi (D15)

Din imaginile ilustrate în Figura 5.5, se observă filmele Cul în nuanțe de albastru deschis până la alb, cu un aspect discontinuu. Odată cu creșterea numărului de straturi depuse, se observă o mai bună acoperire a suprafeței substratului și modificarea culorii filmului, care este asociată cu creșterea grosimii acestuia. După depunerea a zece straturi (D10) se observă o transformare a morfologiei filmului, cu apariția de formațiuni autoorganizate paralelipipedice cu muchii și vârfuri bine definite, care ar putea fi asociate cu formarea de monocristale.

Din imaginile SEM (Fig. 5.6) se observă influența duratei tratamentului termic (80°C) asupra morfologiei filmelor de Cul depuse pe substrat de Si/SiO₂.

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

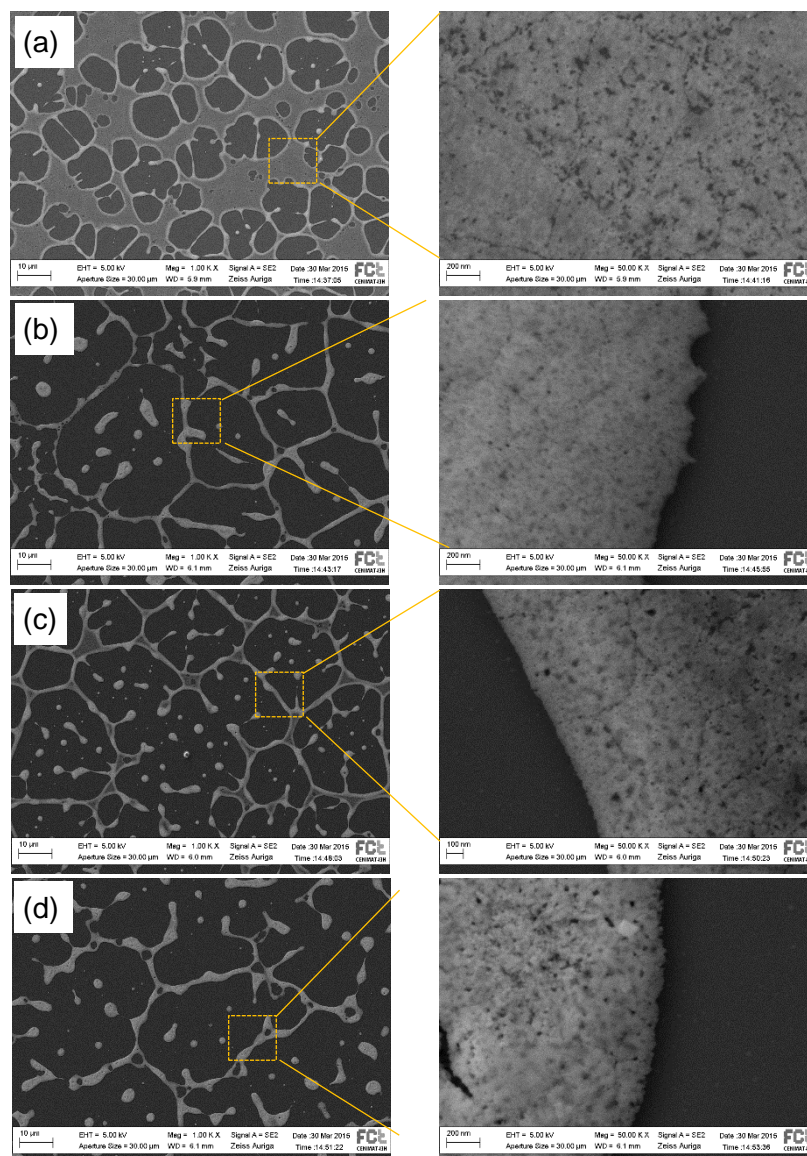


Fig. 5.6. Imagini SEM ale filmului de CuI cu 3 straturi (D3) depus pe substrat Si/SiO₂, după tratament termic la 80°C timp de: 5 min (a), 10 min (b), 30 min (c) și 60 min (d)

Filmele prezintă discontinuități, formațiuni insulare cu microporozitate ridicată (Fig. 5.6). La cea mai scurtă perioadă de tratament termic (5 min), suprafața substratului este acoperită majoritar de film, dar pe măsură ce durata de tratament termic crește se observă o contracție a suprafeței filmului, rezultând discontinuități și formațiuni insulare cu porozitate ridicată. Acestea sunt vizibile și pentru filmul de CuI obținut cu 10 straturi depuse Figura 5.7.

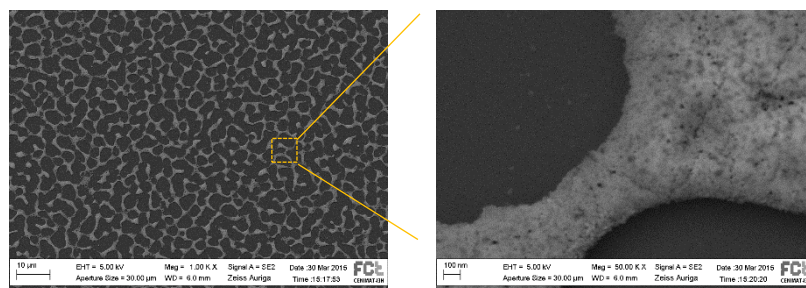


Fig. 5.7. Micrografii SEM ale filmului de CuI cu 10 straturi depuse pe substrat Si/SiO₂ și tratament termic la 80°C timp de 10 min

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Imaginile SEM-EDX ale filmului constituit din zece straturi (D10) confirmă acoperirea completă a substratului cu un film subțire de CuI (Fig. 5.8b-c). La suprafața acestui film continuu se observă o rețea formată din aglomerate poroase de CuI cu grosime mare, rezultate în urma compactării materialului din stratul superior al filmului în urma tratamentului termic post-depunere final la 80°C (Fig. 5.8).

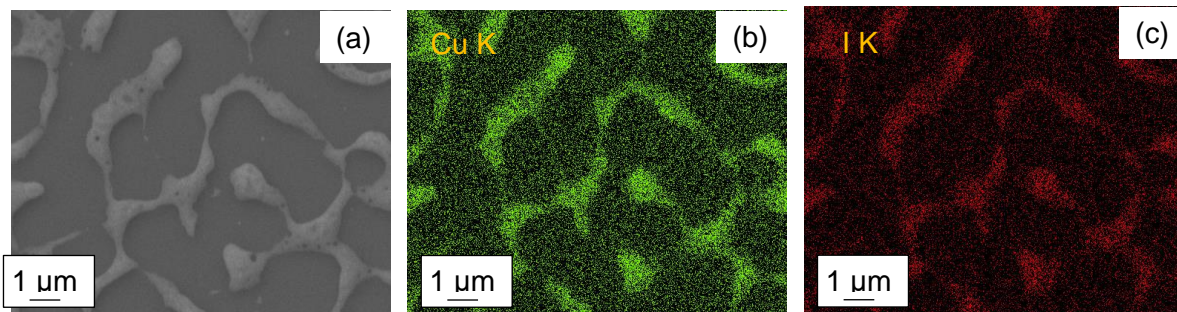


Fig. 5.8. Imagine SEM (a) și mapare EDX a elementelor Cupru (b) și Iod (c) pentru filmul CuI cu zece straturi (D10) tratat termic la 80°C timp de 10 min

În Figura 5.9 sunt prezentate formațiuni paralelipipedice rezultate în urma depunerilor succesive a zece straturi, sugerând formarea de monocristale de CuI cu lățime variind între 70-450 μm, selectate din zone centrale și de la marginea filmului.

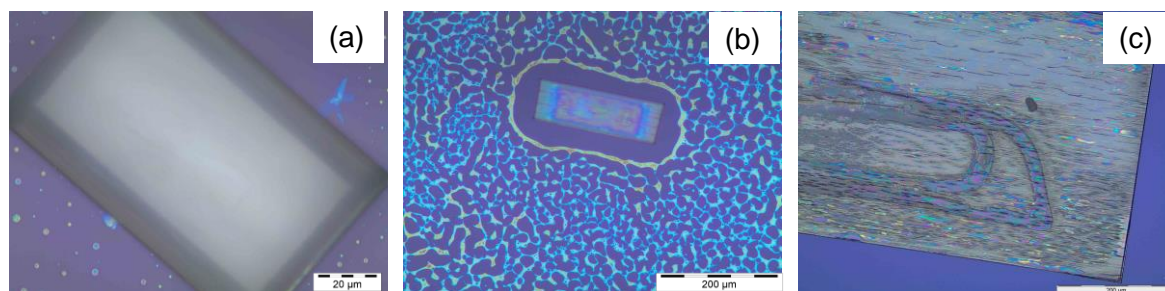


Fig. 5.9. Micrografii optice ale microcristalelor de CuI depuse pe substraturi de Si/SiO₂ de diferite dimensiuni

Detalii privind morfologia formațiunilor paralelipipedice observate în filmele cu zece straturi (Fig. 5.9) sunt ilustrate în Figura 5.10. Se observă o structură cu autoorganizare rezultată prin auto-asamblarea unor cristale cu diferite dimensiuni și morfologii.

În Figura 5.10 se pune în evidență faptul că formațiunea cu aspect dreptunghiular cu dimensiuni de 500x200 μm este formată din benzi paralele dispuse longitudinal de grăunți cu fețe triunghiulare, în diferite etape de creștere, având latura cuprinsă între câteva zeci și aproximativ 250 nm. Această structură conferă o anumită rugozitate formațiunilor dreptunghiulare (Fig. 5.52).

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

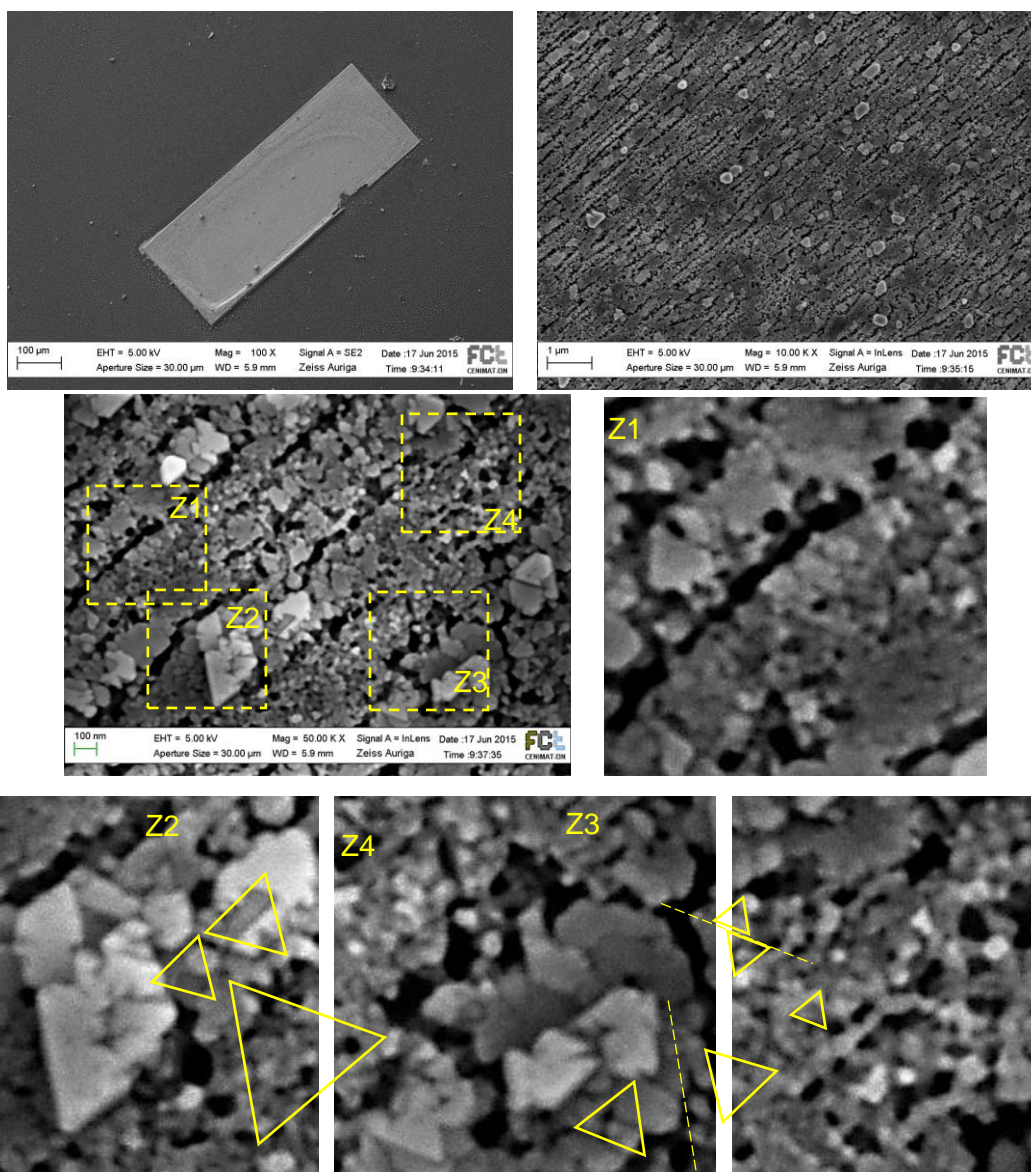


Fig. 5.10. Imagini SEM la diferite mărimi ale unei formațiuni paralelipipedice dintr-un film de CuI obținut prin metoda centrifugării prin depuneri succesive pe substrat de Si/SiO₂

În Figura 5.11 sunt ilustrate formațiuni sferice de CuI cu diametre medii cuprinse între 3-18 μm cu structuri poroase, obținute din soluție de CuI cu adaos de apă distilată, pe substraturi de Si/SiO₂.

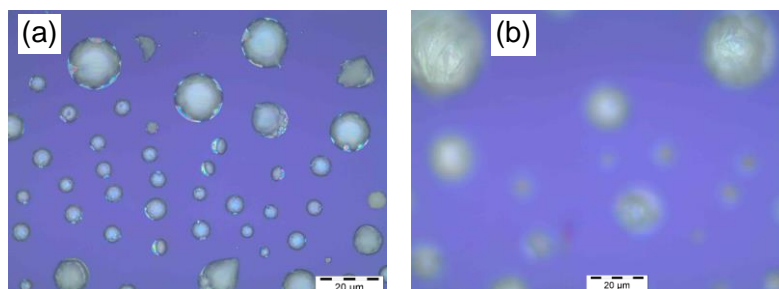


Fig. 5.11. Micrografii optice ale straturilor de CuI depuse pe substraturi de Si/SiO₂ obținute din soluție de CuI dizolvat în acetonitril cu adaos de picături de apă distilată: microsfele incomplete neregulate pentru film cu un strat (a) și microsfele complete regulate în film cu cinci straturi (b)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Detaliul din Figura 5.11b indică prezența unor formațiuni sferice cu geometrie 3D (imaginea cu focalizare în planul cel mai apropiat) cu porozitate/rugozitate pe suprafața sferică, având diametrele cuprinse între 5 și 17 μm .

Morfologia de tip sferă poroasă (Fig. 5.12) cu dimensiuni nano/micrometrice prezintă un interes practic deosebit, datorită posibilelor aplicații în procese de cataliză, sisteme de administrare a medicamentelor, tehnici de separare, dispozitive fotonice, piezoelectrice sau dielectrice [5.3].

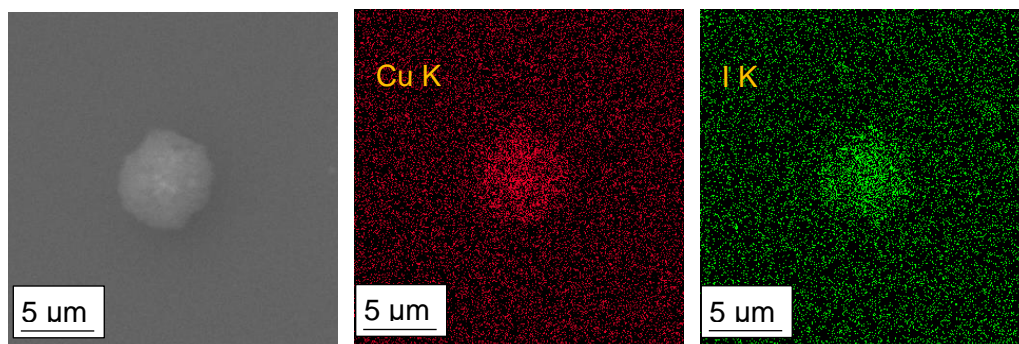


Fig. 5.12. Imagine SEM (stânga) și imagini EDX ilustrând distribuția atomilor de cupru și iod aferente formațiunilor sferoide de CuI

Rezultatele analizelor SEM-EDX confirmă prezența formațiunilor sferice de CuI (Fig. 5.12).

5.5. Morfologia filmelor de CuI obținute prin iodurare

Filmele de CuI obținute prin iodurare au fost obținute prin expunerea la vapori de iod a unui film subțire de Cu încălzit la temperatura de 120°C. Aplicarea unui tratament termic postcreștere asupra filmului de CuI ajută la îndepărtarea excesului de iod de pe suprafața acestuia, fapt care conduce la creșterea rezistenței electrice a filmului [1.101]. Morfologia filmelor obținute este ilustrată în Figurile 5.13-5.14.

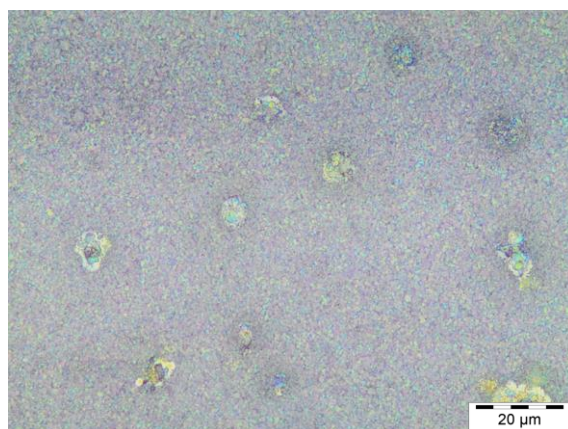


Fig. 5.13. Micrografie optică a unui film subțire de CuI obținut prin metoda iodurării

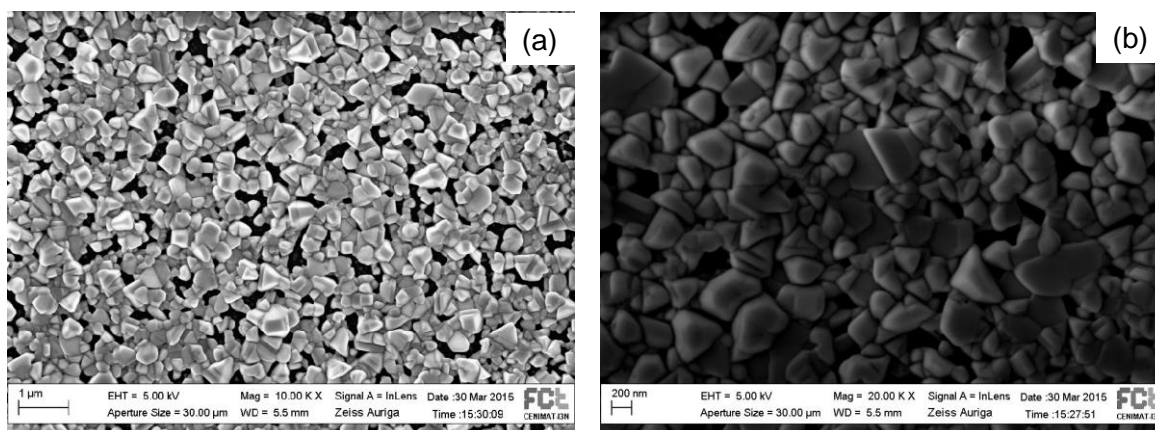
Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

Fig. 5.14. Imagine SEM a filmului de CuI obținut la temperatura de 120°C prin metoda iodurării (a) și detaliu (b)

Așa cum se observă din imaginile SEM, filmele de CuI obținute prin expunerea la vapori de iod la temperatura de 120°C sunt constituite din grăunți poliedrici, inclusiv tetraedrici, dispuși compact pe suprafața substratului (Fig. 5.14), distribuția atomilor de cupru și iod aferente formațiunilor poate fi observată în Figura 5.15. Mărimea grăunților de CuI variază între 80-500 nm. Caracterul policristalin al acestor grăunți a fost pus în evidență prin analize XRD efectuate pe filmele subțiri de CuI (Fig. 5.19).

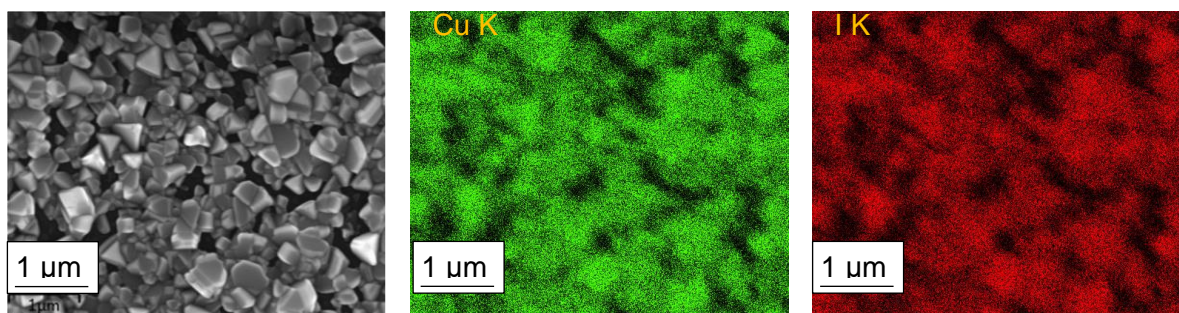


Fig. 5.15. Imagine SEM (a) și EDX a distribuției atomilor de Cu (b) și de I (c) pentru filmul CuI obținut prin iodurarea unui film subțire de Cu la 120°C timp de 15 min

Mapa și spectrul EDX al filmului CuI obținut prin iodurare indică numai elementele Cu și I (Fig. 5.15-5.16), confirmând formarea fazei pure CuI (Tabel 5.1).

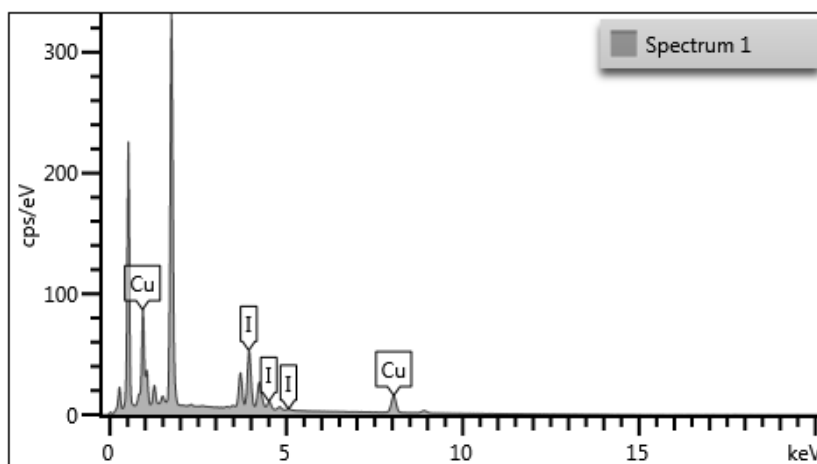
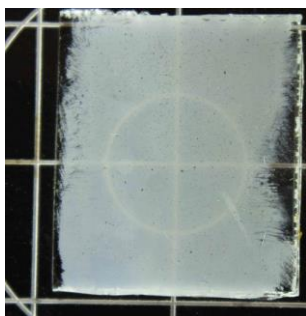


Fig. 5.16. Analiza EDX a nanostructurilor de CuI obținute prin iodurare în vapori de iod la 120°C

*Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute***Tabelul 5.1** Analiza EDX a nanostructurilor de CuI obținute prin expunere la vapori de iod

Element	Linia spectrală	Concentrația masă (%)	Concentrația atomică (%)
Cu	L	48,46	65,25
I	L	51,54	34,75
Total		100,00	100,00

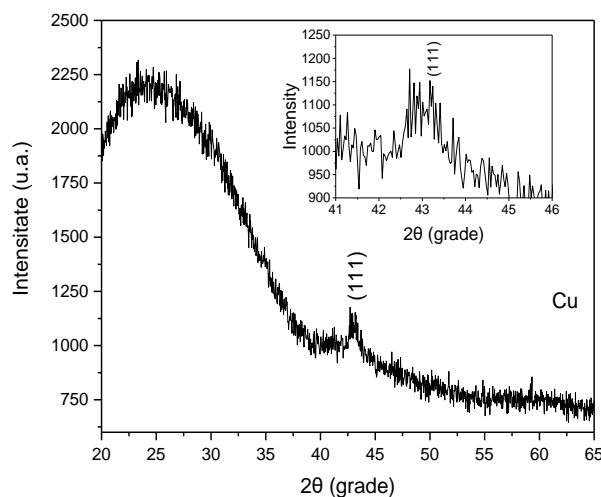
Filmul de CuI obținut prin iodurare are un grad mare de acoperire a substratului și este translucid (Fig. 5.17).

**Fig. 5.17.** Imagine fotografică a filmelor de CuI obținut prin iodurare

În concluzie, așa cum se poate observa din imaginile prezentate în Fig. 5.13.-5.17, filmele obținute prin iodurare sunt compacte și acoperă întreaga suprafață a substratului, fiind constituite din grăunți CuI policristalini cu morfologie poliedrică, inclusiv piramide tetragonale, cu dimensiuni în intervalul 150-350 nm.

5.6. Structura cristalină a filmelor de CuI

În Figura 5.18 este prezentată difractograma de raze X a filmului de CuI depus pe sticlă, utilizat ca substrat pentru obținerea filmului de CuI prin iodurare. Difractograma arată prezența liniei de difracție caracteristică planul (111) la unghiul de difracție 2θ de 43.6° , indicând prezența CuI metalic cu structura cristalină cubică cu fețe centrate.

**Fig. 5.18.** Difractograma de raze X a filmului de CuI depus pe sticlă

Difractogramele de raze X indică o structură cristalină atât în cazul filmului CuI depus din soluție pe substrat Si/SiO₂, cât și a filmului obținut prin iodurarea filmului de CuI pe substrat de sticlă (Fig. 5.19).

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

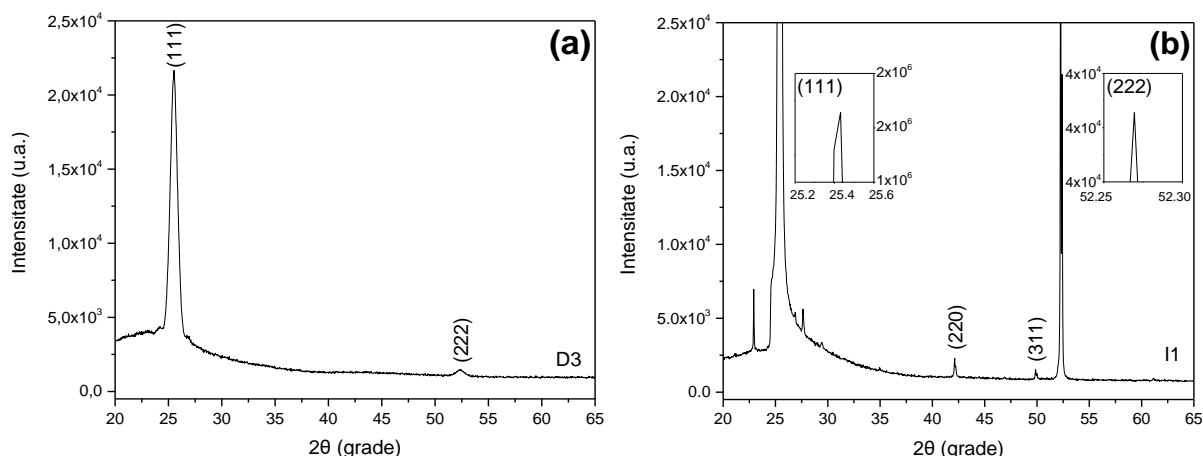


Fig. 5.19. Difractograma de raze X a filmului de CuI depus din soluție (proba D3) (a) și a filmului obținut prin iodurare (proba I1) (b)

În cazul filmului obținut prin iodurare (Fig. 5.19b) se identifică faza pură γ -CuI cu picuri de difracție la unghiuri 2θ de $25,49^\circ$, $42,14^\circ$, $49,86^\circ$ și $52,21^\circ$ corespunzătoare planurilor de difracție (111), (220), (311) și respectiv (222). Faza γ -CuI a fost identificată și în cazul filmului de CuI depus din soluție, dar cu o creștere preferențială a cristalitului de CuI de-a lungul direcției (111) [1.72] mai pronunțată (Fig. 5.19a).

Dimensiunile medii de cristalit pentru aceste filme, calculate cu ajutorul relației Debye-Scherrer, au valori de 18 nm pentru filmele obținute prin metoda spin-coating și 129 nm pentru filmele obținute prin iodurare.

Filmele CuI obținute prin iodurare la 120°C (Fig. 5.19b) prezintă o structură cu un grad de cristalinitate mai mare, fără picuri aferente fazei CuO, confirmând faptul că filmul de CuI depus nu a oxidat. Prezența celui mai intens pic aferent planului (111) în difractogramele de raze X ale ambelor probe indică faptul că atât filmul obținut din soluție cât și cel obținut prin iodurare au o textură puternic orientată în direcția (111).

În Figura 5.20 este prezentată difractograma de raze X a filmul obținut din soluție, cu 20 de straturi (D20).

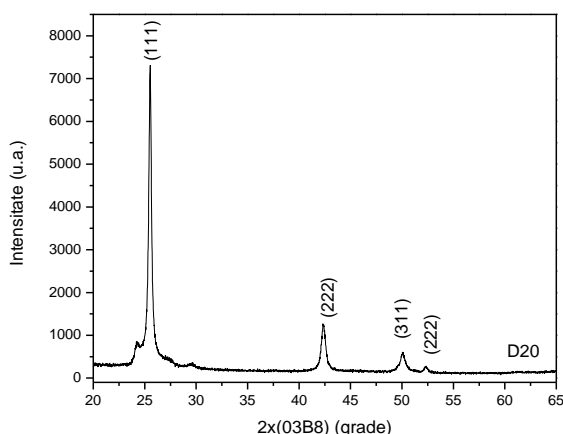


Fig. 5.20. Difractograma de raze X a filmului de CuI obținut pe substrat de Si/SiO₂ (proba D20)

Filmul D20 prezintă de asemenea picuri de difracție bine definite corespunzătoare fazei γ -CuI, indicând o bună cristalinitate. Picul de la unghiul 2θ de $25,5$ indică o creștere a cristalitelor de CuI orientate preferențial de-a lungul direcției (111), ca și în cazul filmelor depuse pe sticlă.

5.7. Proprietăți optice ale filmelor Cul

Proprietățile optice de transmitanță și reflectanță în domeniul UV-Vis-NIR (200-1100 nm) ale unor filme subțiri de Cul obținute din soluție prin metoda centrifugării sau prin iodurarea filmului de Cu sunt prezentate în Figura 5.21.

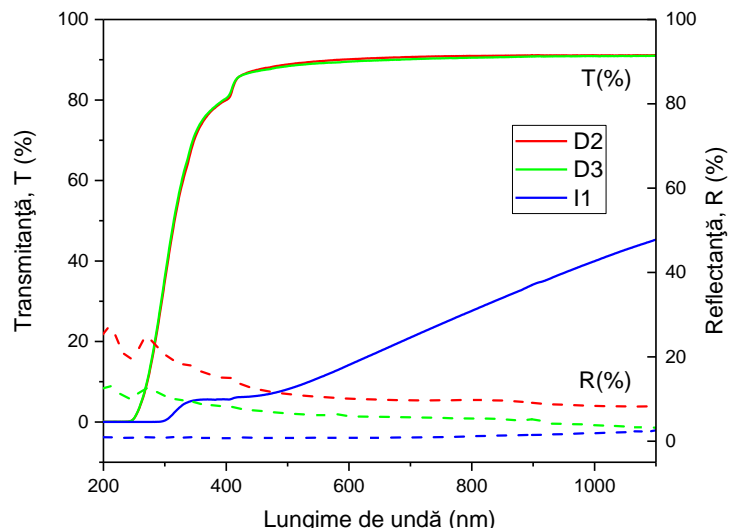


Fig. 5.21. Proprietăți de transmisie și reflectanță optică pentru filmele subțiri de Cul obținute prin centrifugare: D2, D3 și prin iodurare I1

După cum se poate observa din Figura 5.21, în domeniul spectrului vizibil, probele depuse din soluție cu două (D2) și trei (D3) straturi au valori ale transmitanței și reflectanței sensibil asemănătoare. Aceste valori rămân constante la aproximativ 91% transmitanță și au valori de reflectanță de 9,7% și respectiv 5,6%.

În cazul probei obținute prin iodurare (I1), transmitanța scade substanțial, atingând o valoare maximă de 47% la 1100 nm în domeniul spectral infraroșu apropiat (NIR). Grosimea filmului este factorul determinant în valoarea transmitanței optice în domeniul VIZ, iar valoarea scăzută a reflectanței este direct corelată cu valoarea ridicată a rugozității suprafeței. Variația coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonilor $h\nu$ este prezentată în Figura 5.22.

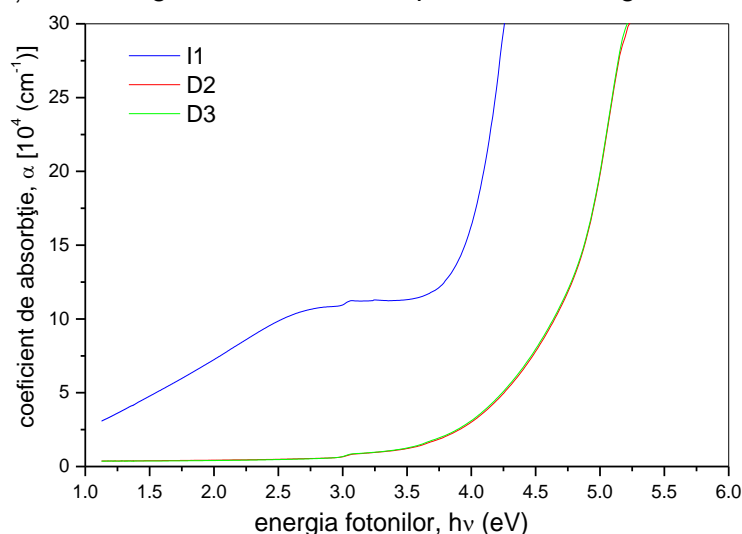


Fig. 5.22. Variația coeficientului de absorbție (α) funcție de energia fotonilor $h\nu$ pentru probele obținute prin metoda iodurării și a centrifugării

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de Cul

În Figura 5.23 sunt calculate valorile benzii interzise (E_g) din variația produsului $\alpha h\nu$ (α - coeficient de absorbție) versus energia fotonilor ($h\nu$).

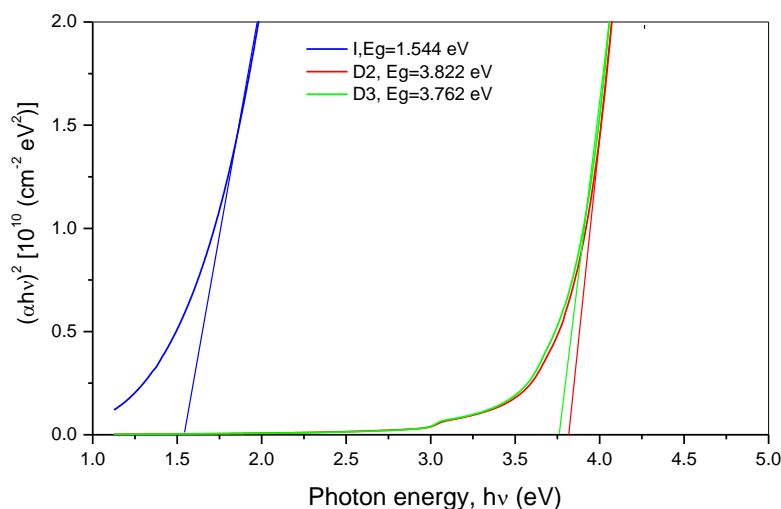


Fig. 5.23. Fitarea curbei $(\alpha h\nu)^2$ funcție de energia fotonilor ($h\nu$) cu evidențierea valorii benzii interzise pentru filmele Cul obținute prin metoda iodurării și a centrifugării

Valorile calculate (Fig. 5.23) pentru banda interzisă a filmelor investigate sunt cuprinse între 3,762 și 3,822 eV pentru filmele obținute din soluție prin metoda centrifugării. În cazul filmului obținut prin metoda iodurării, E_g are valoarea de 1,544 eV.

5.8. Proprietățile electrice ale filmelor Cul obținute din soluție

Filmele subțiri de Cul depuse prin metoda spin-coating pe substrat de siliciu conform structurii Si/SiO₂/Cul/Au au fost investigate electric pentru a evidenția dependența intensității curentului electric față de tensiunea exterioară aplicată.

În componența structurii probelor măsurate (Fig. 5.24) se află un strat dielectric de SiO₂ cu grosimea de aproximativ 40 nm obținut prin oxidare, film semiconductor de Cul cu grosimea variabilă în funcție de numărul de depuneri și contacte de Au cu grosimea de 60 nm cu diferite configurații geometrice (Fig. 5.24b), depuse prin metoda de depunere fizică din fază de vapori (PVD).

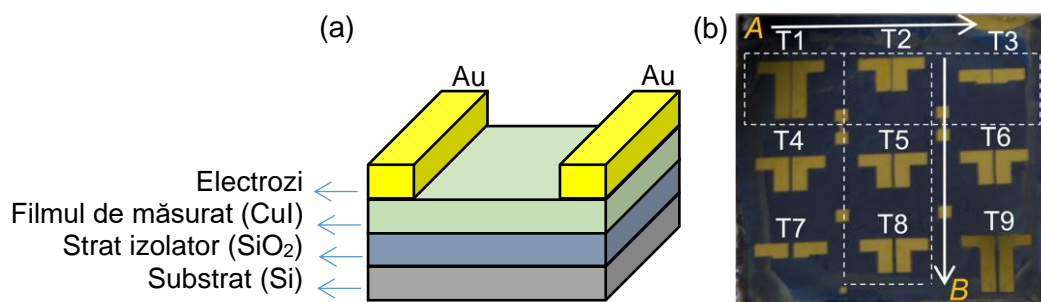


Fig. 5.24. Reprezentarea schematică (a) și imagine fotografică (b) ale dispozitivelor de tip tranzistor cu canal de Cul

Pentru măsurarea caracteristicilor I-U au fost utilizate filme cu 2, 3, 5, 10 și 15 straturi (D2~300 nm, D5~320 nm, D10~470 nm și respectiv D15~600 nm). Au fost efectuate două serii de măsurători, funcție de poziția electrozilor în raport cu centrul filmului depus centrifugal: *zona A* incluzând electrozii T1-T3 dispuși orizontal în zonele periferice ale filmului și *zona B* incluzând electrozii T2-T5-T8 dispuși pe diametru incluzând zona centrală a filmului (Fig. 5.24b).

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

S-a urmărit efectul grosimii filmului de CuI depus centrifugal asupra proprietăților electrice, având în vedere faptul că în cazul filmelor depuse centrifugal există un anumit gradient al grosimii între zona centrală și zona periferică a filmului obținut. În același timp, s-a urmărit și efectul geometriei și dimensiunii electrozilor de Au.

În mod arbitrar, unul dintre electrozi a fost ales ca referință și tensiunea a fost măsurată de la celălalt electrod către electrodul de referință. Pentru fiecare experiment, aplicarea tensiunii s-a efectuat de la -10 la 0 V (polarizare negativă) și în continuare de la 0 la +10 V (polarizare pozitivă), așa cum este indicat în Fig. 5.25.

În Figurile 5.25-5.48 sunt prezentate caracteristicile I-U în intervalul de tensiuni cuprins între -10 și +10 V, în coordonate liniare și în coordonate logaritmice pentru probele studiate. Valorile rezistenței electrice calculate din curbele I-U măsurate sunt prezentate în Fig. 5.49.

În Figura 5.25 se prezintă caracteristica I-U a probei D2 în coordonate liniare, în intervalul de tensiuni cuprins între -10 și +10 V, între electrozii T1.

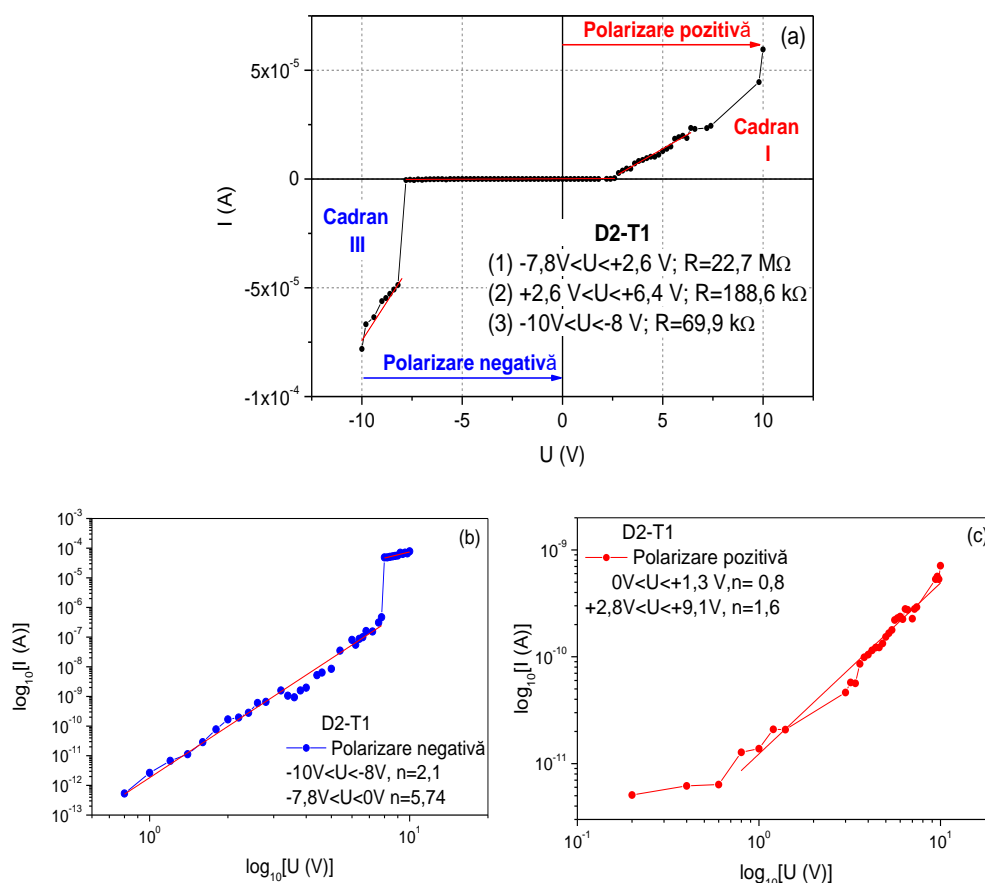


Fig. 5.25. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Se observă că aceste curbe nu sunt simetrice în raport cu originea, adică la creșterea tensiunii aplicate panta de creștere a curentului măsurat în polarizare pozitivă este diferită de panta de creștere în polarizare negativă. Valorile rezistenței au fost calculate cu relațiile XII și XIII menționată în Cap. 2. Rezistența determinată din panta segmentelor de dreaptă care nu trec prin origine este numită în continuare rezistență dinamică ($R_d = dU/dI$, într-o vecinătate a punctului de coordonate (U_0, I_0)).

Din Figura 5.25 se observă că în cazul filmului D2, intensitatea curentului măsurată între electrozii T1 rămâne constantă pe intervalul de tensiune cuprins între -7,8 V și +2,6 V (Fig. 5.25 a). Pentru

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

acest interval s-a calculat o valoare a rezistenței electrice de 22,7 M Ω . În intervalul cuprins între +2,6 și +6,4 V (polarizare pozitivă), pentru o creștere monotonă a curentului s-a calculat valoarea rezistenței dinamice de 188,6 k Ω . În polarizare negativă, pe intervalul de tensiune cuprins între -10 și -8 V s-a calculat o rezistență electrică dinamică de 69,9 k Ω .

Pe baza valorii pantei curbei I-U în scară logaritmică, în polarizare negativă (Fig. 5.25b) și polarizare pozitivă (Fig. 5.25c), s-a verificat intervalul de tensiuni în care mecanismul de conducție este de tip ohmic (panta curbei I-U, are o valoare unitară). În cazul acestui film s-au obținut valori ale pantei de 0,8 și aprox. 1,5 în intervalele 0 și +1,3 V respectiv +2,8 și 9,1 V în polarizare pozitivă. Se poate aprecia că acest film are un mecanism de conducție ohmică pe tot intervalul de tensiuni pozitive (Fig. 5.25c). În domeniul polarizărilor negative, panta curbei I-U este mult peste valoarea unitară ceea ce sugerează un posibil mecanism de conducție prin curenți limitați de sarcină spațială (C.L.S.S) a cărei confirmare necesită studii ulterioare (Fig. 5.25b).

Caracteristica I-U a filmului D2 înregistrată pe electrozii T2 indică o creștere constantă a intensității curentului pe intervalul de tensiune cuprins între -7 și +5 V (Fig. 5.26a), în care s-a calculat valoarea rezistenței electrice de 8,7 M Ω (Fig. 5.26a), pentru tensiuni de peste 6,5 V s-a calculat o rezistență dinamică de 6,2 M Ω .

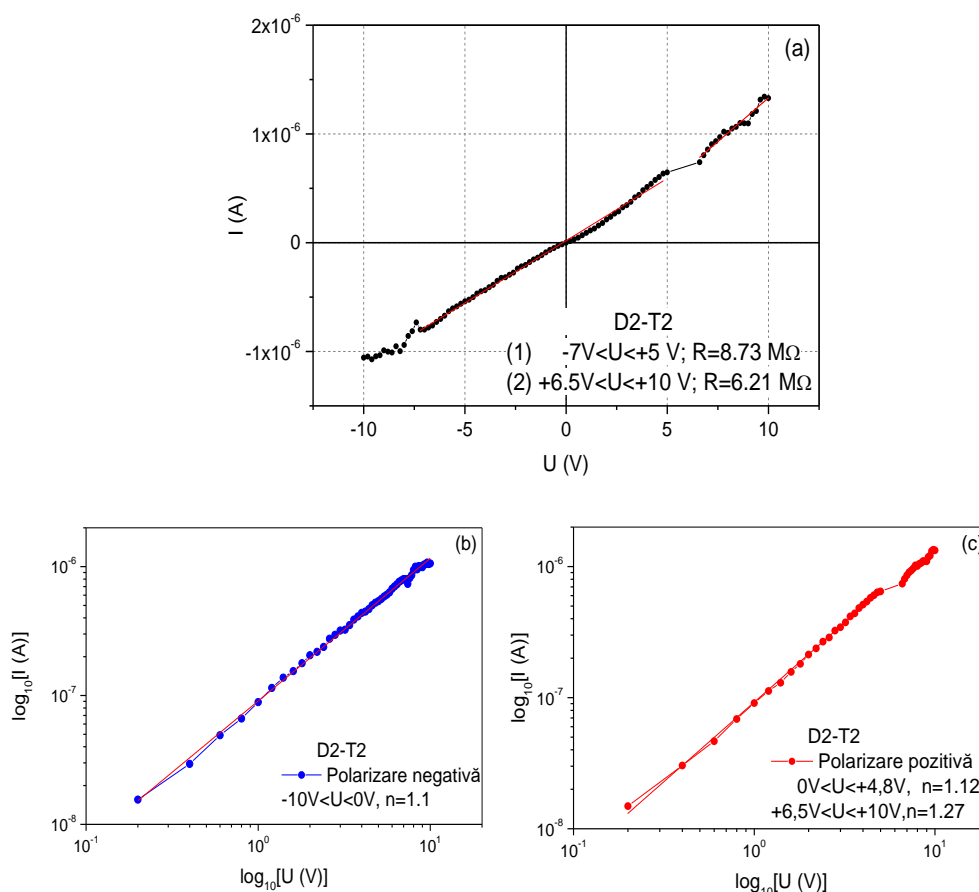


Fig. 5.26. Caracteristica I-U a filmului D2 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Având în vedere că valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1,1 pe tot intervalul de tensiuni aplicate în polarizare negativă (Fig. 5.26b) și variază între 1,1-1,3 în polarizare pozitivă (Fig. 5.26c), considerăm că acest mecanism de conducție electrică este de tip ohmic pe tot intervalul de tensiuni aplicate, între -10 și +10 V.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

La a doua măsurare a curbei I-U pentru proba D2 pe electrozii T2 (Fig. 5.27a) se observă că intensitatea curentului rămâne aproximativ constantă pe intervalul de tensiune cuprins între -10 și +3,5 V, valoarea calculată a rezistenței electrice fiind de 45 G Ω . Pentru tensiune aplicată mai mare de +3,6 V, s-a calculat o rezistență dinamică de 0,9 G Ω .

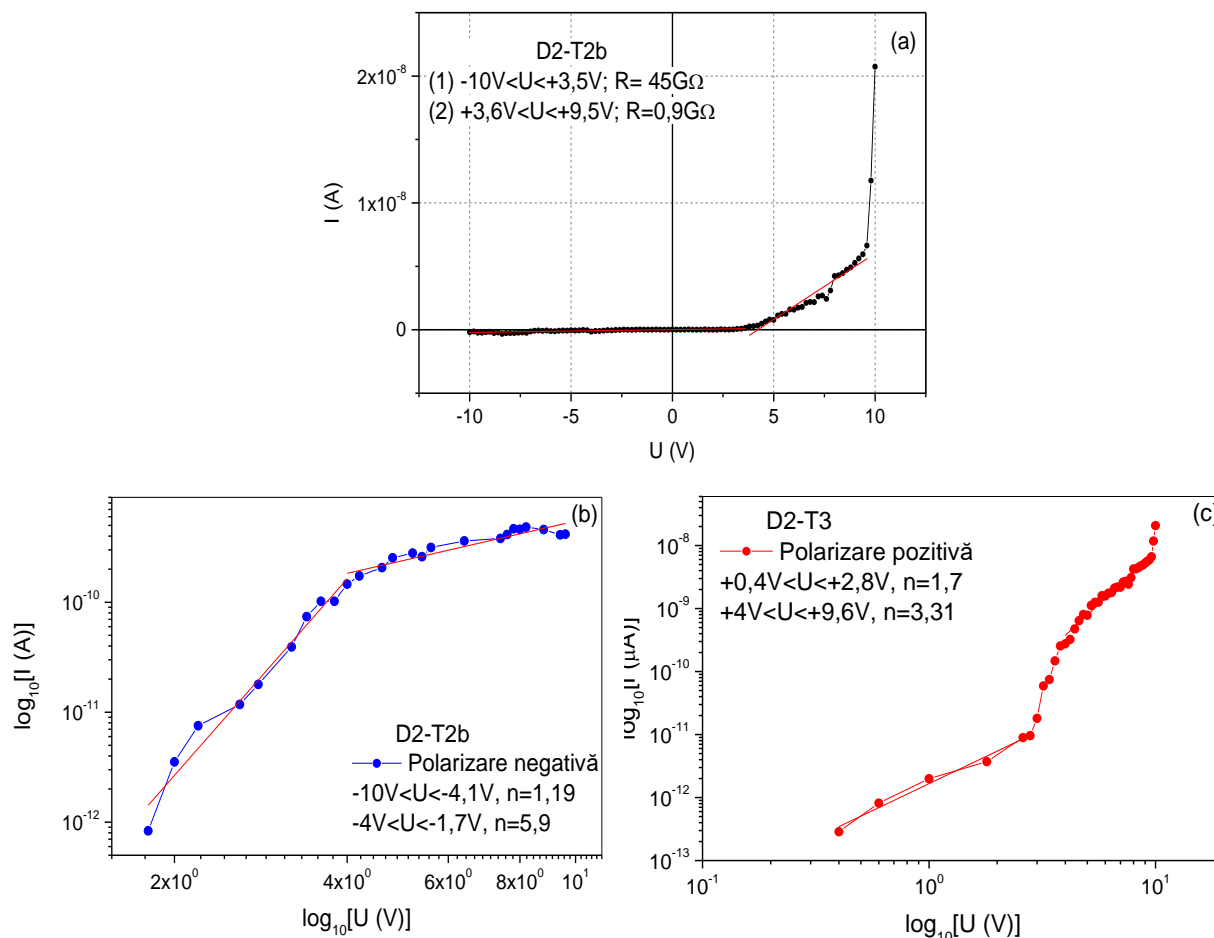


Fig. 5.27. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T2 (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.27b-c putem determina valoarea de 1,19 a pantei curbei I-U la tensiune între -10 și -4 V, indicând un mecanism de conducție ohmică în polarizare negativă până la -4 V, peste această valoare incluzând și domeniul de polarizare pozitivă până la +10 V; valorile pantei sugerează prezența unui mecanism de conducție prin curenți limitați de sarcină spațială (C.L.S.S) care necesită studii suplimentare.

În Figura 5.28 se prezintă caracteristica I-U a probei D2 înregistrată între electrozii T3. Valoarea calculată a rezistenței electrice a filmului este de 62 G Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -6,5 și +10 V, acoperind cea mai mare parte a domeniului de polarizare negativă și integral domeniul de polarizare pozitivă. În domeniul de polarizare negativă, cuprins între -10 și -7,8 V s-a calculat o rezistență dinamică de 2,5 G Ω .

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

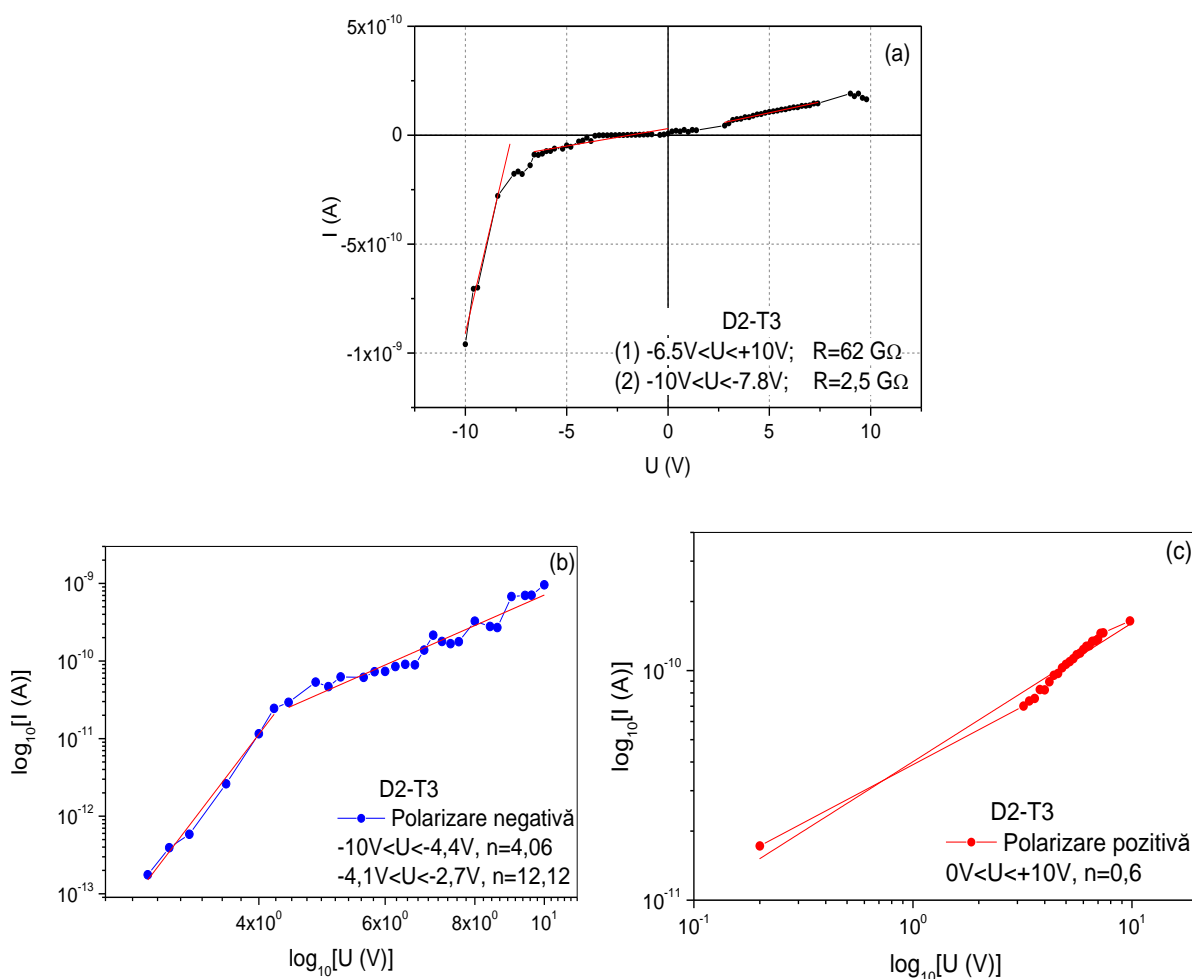


Fig. 5.28. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Pe baza valorii pantei curbei I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (Fig. 5.28b) și polarizare pozitivă (Fig. 5.28c), s-a identificat mecanismul de conducție. Astfel, în polarizare negativă s-au calculat valori ale pantei de 12 și 4,06 în domeniile -4,4 și 0 V și respectiv valori ale tensiunii mai mari de -4,4 V (Fig. 5.25b), ceea ce indică un mecanism de conducție controlat de deplasarea sarcinilor spațiale. În polarizare pozitivă, panta este de 0,6 indicând un mecanism de conducție ohmică (Fig. 5.25c).

În Figura 5.29 se prezintă caracteristica I-U a probei D2 înregistrată între electrozii T2, valoarea rezistenței electrice este de 575 G Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -10 și +3,2 V (Fig. 5.29a), în timp ce rezistența dinamică scade la 90 G Ω pentru tensiune mai mari de + 4,8 V.

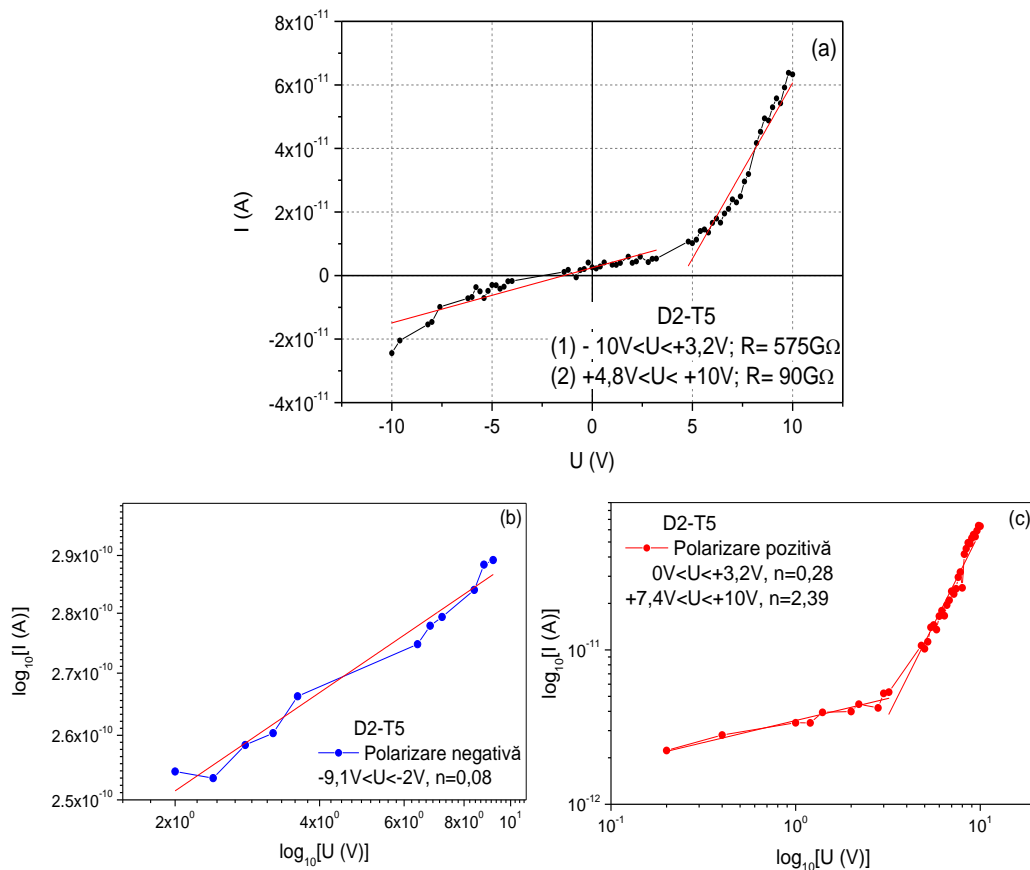
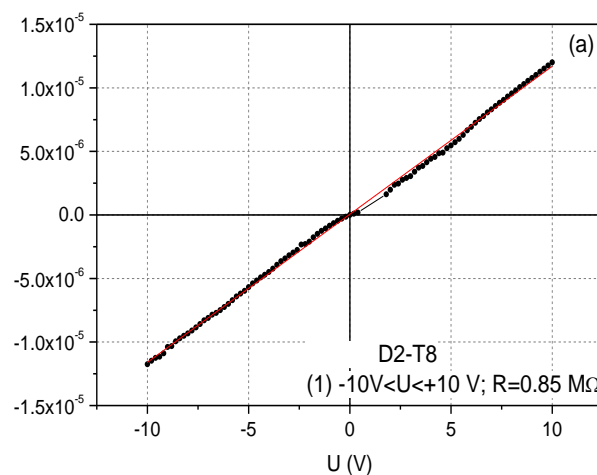
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.29. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din figura 5.29b, valoarea pantei curbei atribuită mecanismului de conducție este de 0,08 pe aproape tot intervalul de tensiune în polarizare negativă, iar în polarizare pozitivă (Fig. 5.29c) are valoarea 0,28 pentru tensiune până în 3,2 V, și de 2,39 pentru tensiune mai mari de +7,4 V.

În Figura 5.30 se indică caracteristica I-U a probei D2 înregistrată pe electrozii T8 care indică o creștere constantă a intensității curentului pe tot intervalul de tensiune aplicat (Fig. 5.30a), valoarea calculată a rezistenței electrice de $0,85 \text{ M}\Omega$.



Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

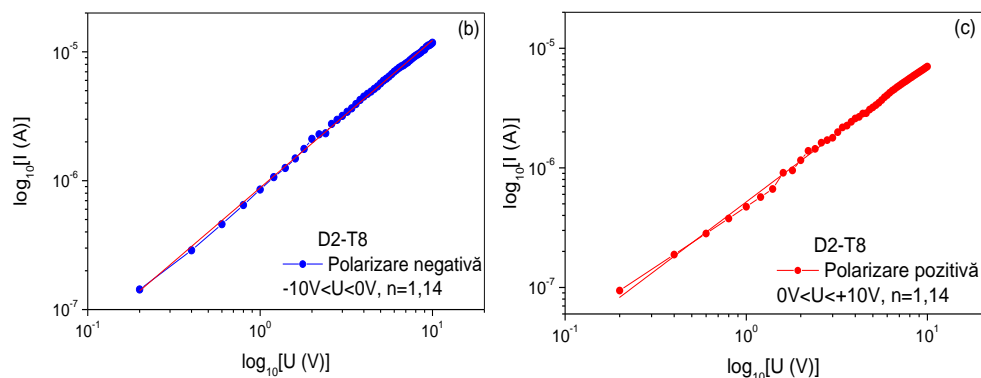


Fig. 5.30. Caracteristica I-U a probei D2 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.30b-c se observă că valoarea calculată pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică este de 1,14 pe tot intervalul de tensiune aplicat în ambele sensuri de polarizare, indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate.

În Figura 5.31 se prezintă caracteristica I-U a probei D3 înregistrată între electrozii T1, intensitatea curentului crește constant pe aproape tot intervalul de tensiune aplicate (Fig. 5.31a), valoarea rezistenței electrice este de 1,22 M Ω , pe intervalul cuprins între -2 și +3,2 V, în timp ce rezistența dinamică este de 0,5 M Ω pentru tensiune mai mari de 3 V în ambele sensuri de polarizare.

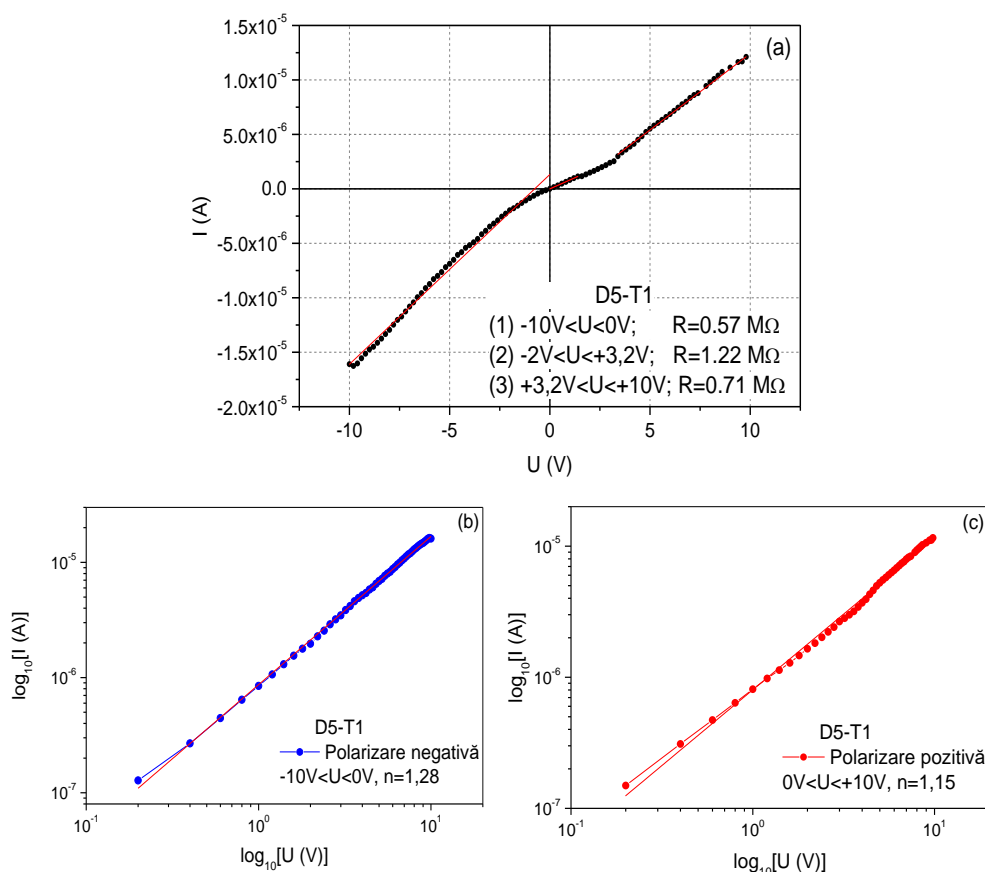


Fig. 5.31. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1,28 pe tot intervalul de tensiuni aplicate în polarizare negativă (Fig. 5.31b) și de 1,15 în polarizare pozitivă (Fig. 5.31c), indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate, între -10 și +10 V.

În Figura 5.32 se prezintă caracteristica I-U a probei D5 înregistrată între electrozii T2 ai probei D5, intensitatea curentului variază diferit pe intervale diferite de tensiune așa cum se vede în Figura 5.32a. Valoarea rezistenței curentului electric este de 0,13 M Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -10 și 0 V, în timp ce rezistența dinamică crește la 0,23 G Ω pe intervalul cuprins între 0 și +1,8 V în polarizare pozitivă și de 0,28 M Ω pentru restul intervalului de tensiune de până la +10 V.

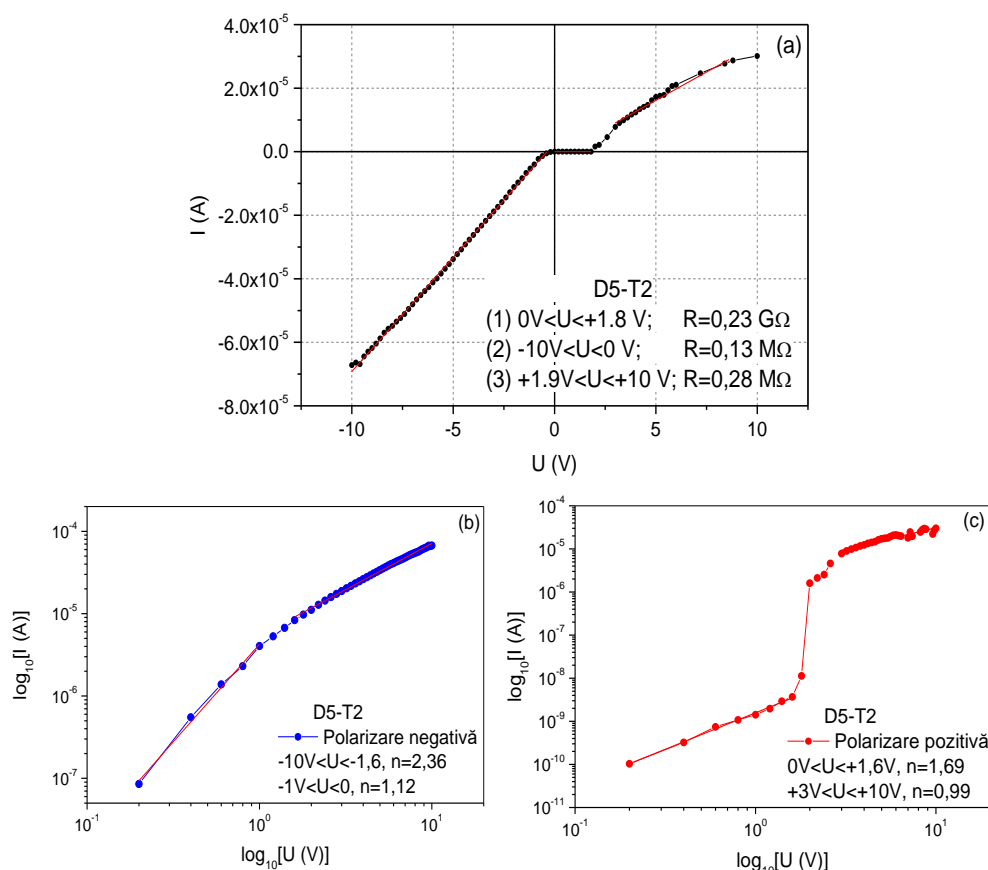


Fig. 5.32. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1,12 pe intervalul de tensiuni aplicate în polarizare negativă cuprins între -1,6 și 0 V (Fig. 5.31b) și de 2,36 pentru intervalul cuprins între -10 și -1,6 V. În polarizare pozitivă (Fig. 5.31c) este de 1,69 pe intervalul de tensiuni aplicate în polarizare negativă cuprins între 0 și +1,6 V și de 2,36 pentru intervalul cuprins între 3 și +10 V.

La o a doua măsurare, caracteristica I-U a filmului D5 înregistrată pe electrozii T2 indică o creștere, valoarea rezistenței electrice este de 0,40 M Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -10 și -1,6 V (Fig. 5.33a), în timp ce rezistența dinamică este de 1,43 M Ω pentru tensiune cuprinse pe intervalul -1,6 și 10 V.

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

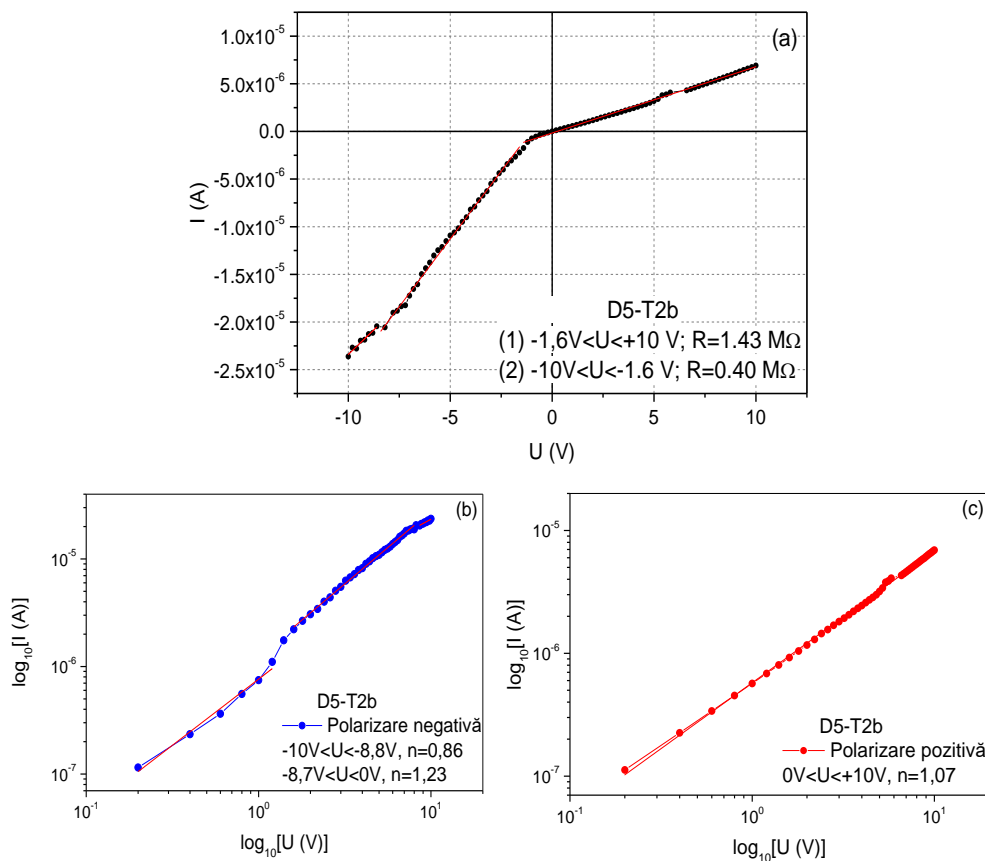
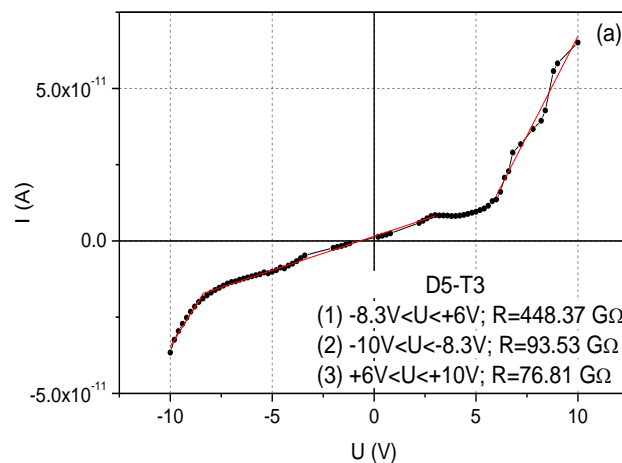


Fig. 5.33. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T2b (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figura 5.33b, valoarea pantei curbei atribuită mecanismului de conducție este de 1,23 pentru tensiune cuprinse între 0 și -8,7 V, și de 0,86 pentru tensiune mai mari de -8,8 V în polarizare negativă, iar în polarizare pozitivă (Fig. 5.33c) are valoarea 1,07 pe tot intervalul de tensiune.

În Figura 5.34. se prezintă caracteristica I-U a probei D5 înregistrată între electrozii T3. Intensitatea curentului variază diferit pe intervale diferite de tensiune (Fig. 5.34a).

Valoarea rezistenței curentului electric este de $11,49 \text{ M}\Omega$ pentru intervalul de tensiune cuprins între -2 și +1,5 V, în timp ce rezistența dinamică crește până la $402,76 \text{ G}\Omega$ pe intervalul cuprins între -8,3 și -3,4 V și în polarizare negativă, iar în polarizare pozitivă valoarea de $76,81 \text{ G}\Omega$ pe intervalul de tensiune cuprins între +1,5 și +5 V.



Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

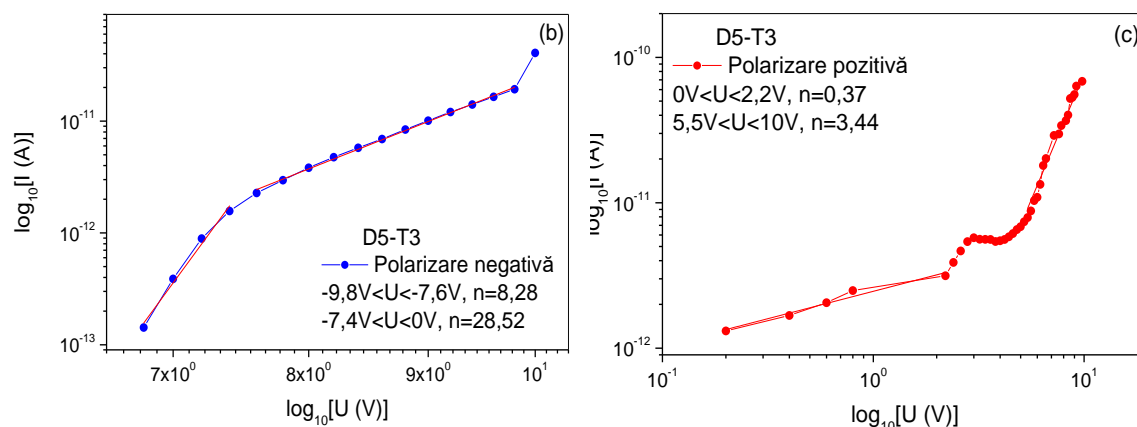


Fig. 5.34. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figura 5.34b, valoarea pantei curbei atribuită mecanismului de conducție este de 28,52 pentru tensiune cuprinse între -7,4 și 0 V și scade la 8,28 pentru tensiune cuprinse între -9,8 și -7,6 V. În polarizare pozitivă (Fig. 5.34c) are valoarea 0,37 pentru tensiune de până la 3 V, și de 3,44 pentru tensiune mai mari de +5,5 V.

În Figura 5.35 se arată caracteristica I-U a probei D5 înregistrată între electrozii T5, intensitatea curentului electric crește aproximativ constant pe tot intervalul de tensiune (Fig. 5.35a), valoarea rezistenței electrice este de 1,50 M Ω pe tot domeniul de tensiune în polarizare negativă, în timp ce rezistența dinamică este de 0,77 M Ω în polarizare pozitivă pentru tensiune de până la +3 V, și de 4,72 M Ω pentru tensiune de până la +8 V și de 0,75 M Ω pentru tensiune mai mari de +8 V.

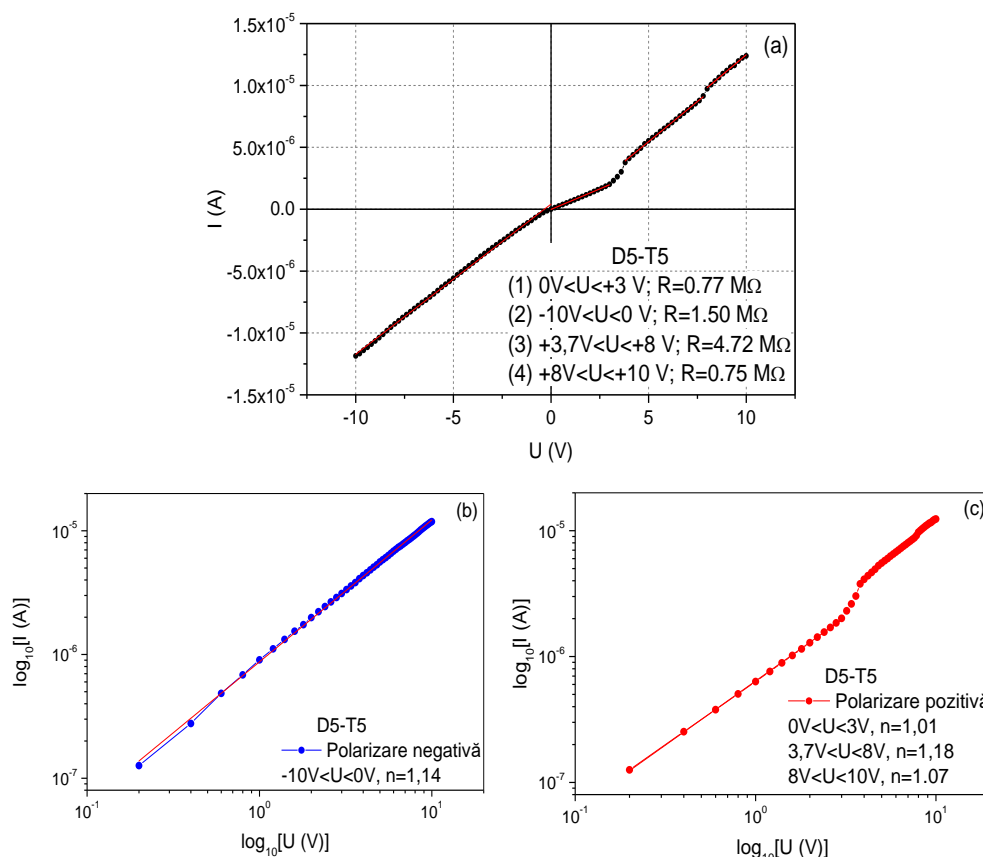


Fig. 5.35. Caracteristica I-U a probei D3 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

Din Figurile 5.35b-c se observă că valorile calculate pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică este de 1,14 pentru tensiuni aplicate între +0 V și -10 V, ceea ce indică un mecanism de conducție ohmică în domeniul menționat. În polarizare negativă, panta curbei I-U variază între 1,07 la 2,34 ceea ce indică o schimbare de mecanism, de la conducție ohmică la conducție controlată de deplasarea sarcinilor spațiale.

Din Figura 5.35b, valoarea pantei curbei atribuită mecanismului de conducție este de 1,14 în polarizare negativă, iar în polarizare pozitivă (Fig. 5.35c) are valoarea 1,01 pe tot intervalul de tensiune exceptând intervalul cuprins între +3,7 și +8 V unde m are valoare 1,18.

În Figura 5.36 se prezintă caracteristica I-U a probei D5 înregistrată între electrozii T8. Valoarea rezistenței curentului electric este de 174,8 G Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -6 și +10 V, în timp ce rezistența dinamică scade la 14,8 G Ω pe intervalul de tensiune cuprins între -10 și -7,8 V în polarizare negativă.

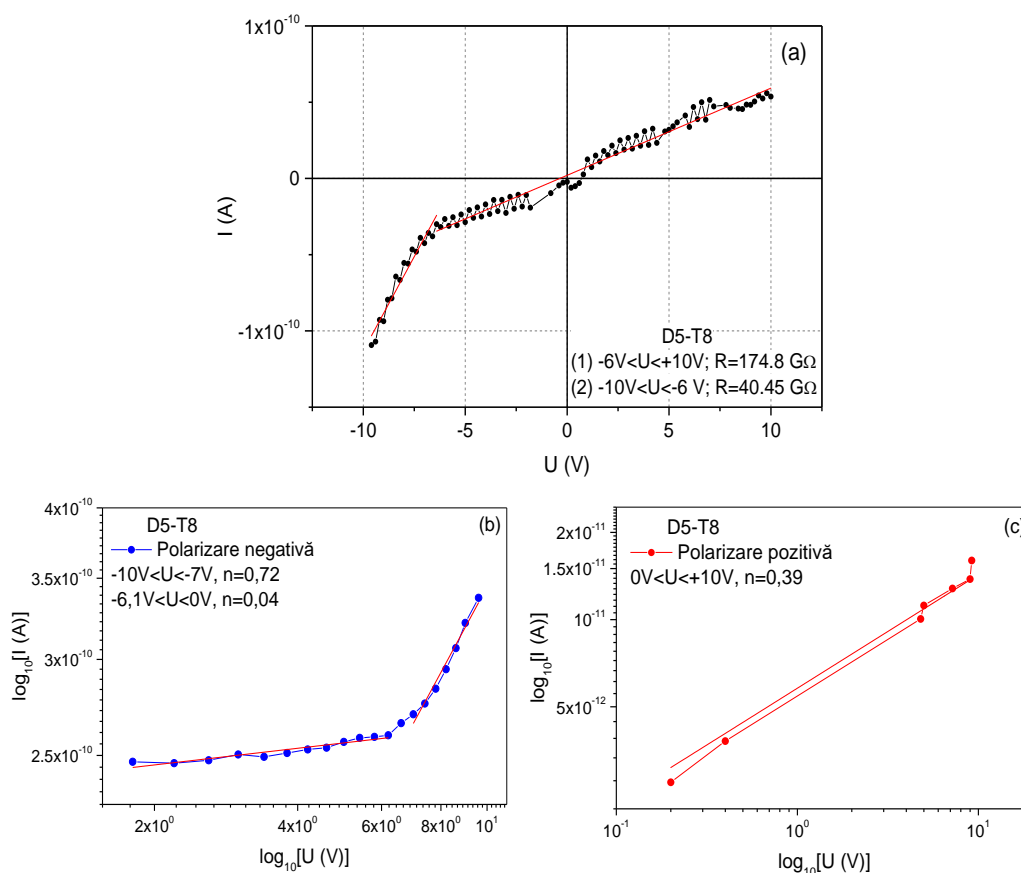


Fig. 5.36. Caracteristica I-U a probei D5 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.36b-c se observă că valorile calculate pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică variază între 0,04 și 0,72 pentru intervalul cuprins între -6,1 și 0 V și respectiv -10 și -7 V, ceea ce indică un mecanism de conducție ohmică în domeniul menționat. În polarizare pozitivă, panta curbei I-U este de 0,39 ceea ce indică o conducție de tip ohmică.

În Figura 5.37 se prezintă caracteristica I-U a probei D10 înregistrată între electrozii T1, intensitatea curentului electric crește aproximativ constant pe tot intervalul de tensiune (Fig. 5.37a), valoarea rezistenței electrice este de 48,75 k Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -8,6 și +6 V, în timp ce rezistența dinamică este de 33,88 k Ω pentru tensiune mai mari de -8,6 V în polarizare negativă, și de 19,47 k Ω pentru tensiune mai mare de +6 V în polarizare pozitivă.

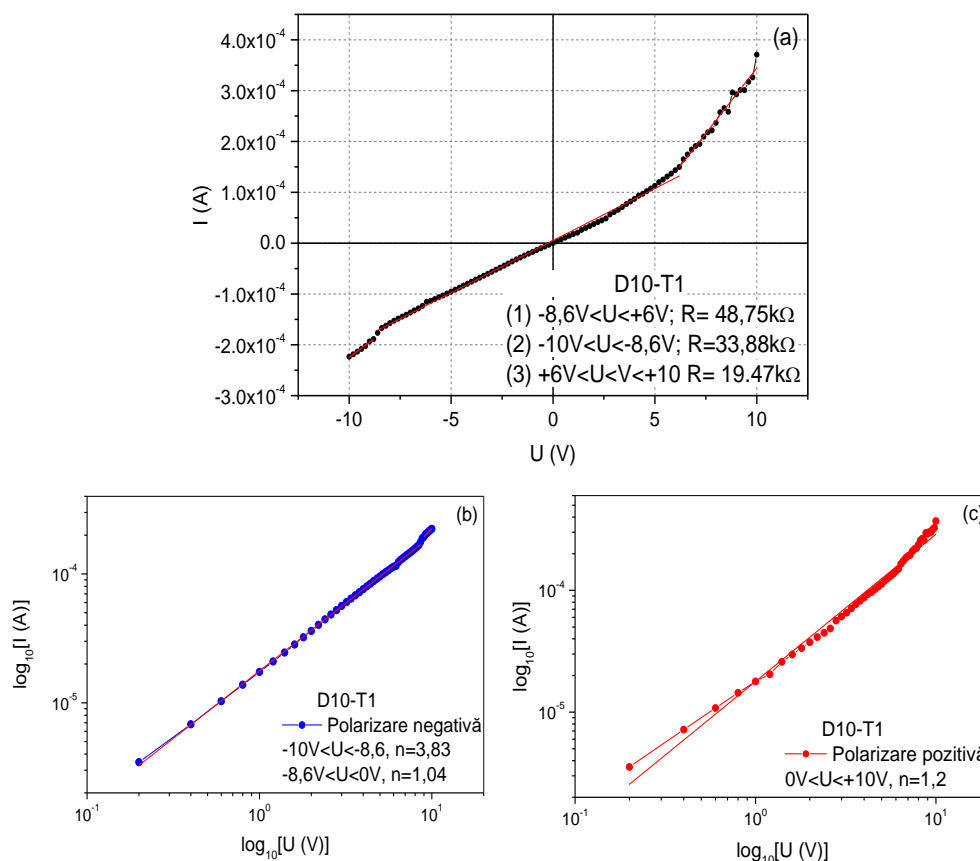
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.37. Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.37b-c se observă că valorile calculate pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică variază între 1,04 și 3,83 pentru tensiuni aplicate mai mici de -8,6 V și respectiv mai mari, ceea ce indică schimbarea mecanismului de conducție ohmică la un mecanism controlat de deplasarea sarcinilor spațiale pentru polarizare negativă. În polarizare negativă, panta curbei I-U este 1,2 pe tot intervalul de tensiune aplicată, indicând un mecanism de conducție ohmică.

Din figura 5.37b, valoarea pantei curbei atribuită mecanismului de conducție este de 1,04 în polarizare negativă pentru tensiune de până la -8,6 V și de 3,83 pentru tensiune mai mari, în polarizare pozitivă (Fig. 5.37c) are valoarea 1,2 pe tot intervalul de tensiune.

În Figura 5.38 se prezintă caracteristica I-U a probei D10 înregistrată între electrozii T2, valoarea rezistenței electrice este de 154,4 G Ω pe domeniul de tensiune cuprins între -8 și +10 V (Fig. 5.38a), în timp ce rezistența dinamică este de 16,51 G Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -10 și -8 V.

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

Pe baza valorii pantei curbei I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (Fig. 5.38b) și polarizare pozitivă (Fig. 5.38c), s-a identificat mecanismul de conducție. Astfel, în polarizare negativă s-a calculat valoarea pantei de 2,25 în polarizare negativă și 0,25 în polarizare pozitivă, ceea ce indică o schimbare în mecanismul de conducție, controlat de deplasarea sarcinilor spațiale la conducție ohmică odată cu schimbarea sensului de polarizare, unde în polarizare negativă panta este de 0,6 indicând un mecanism de conducție ohmică (Fig. 5.38c).

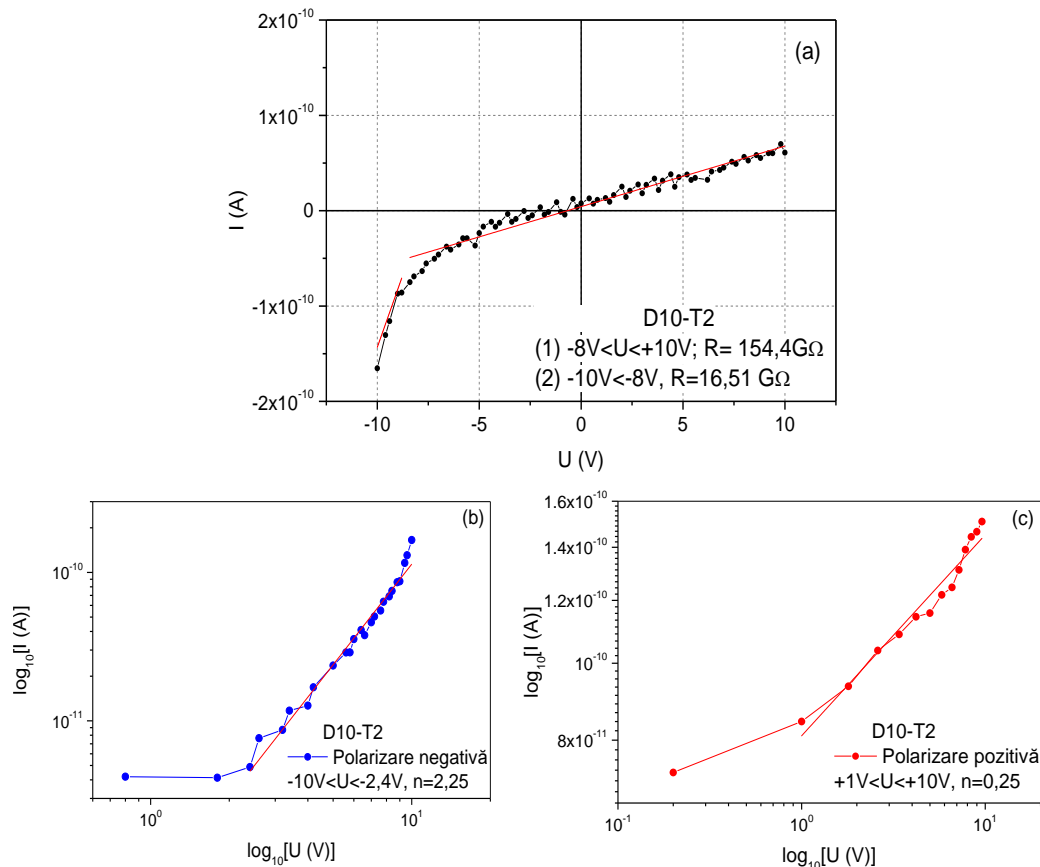


Fig. 5.38. Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din figura 5.38b valoarea pantei curbei atribuită mecanismului de conducție este de 2,25 pentru tensiune cuprinse mai mari de -2,4 V în polarizare negativă, iar în polarizare pozitivă (Fig. 5.38c) are valoarea 0,25 pentru tensiune mai mari de +1 V.

La a doua măsurare caracteristica I-U (Fig. 5.39) a probei D10 înregistrată între electrozii T2, valoarea rezistenței electrice este de 167,19 $G\Omega$ pentru intervalul de tensiune cuprins între -7 și +10 V (Figura 5.39a), în timp ce rezistența dinamică este de 15,67 $G\Omega$ pentru tensiune mai mare de -7 V.

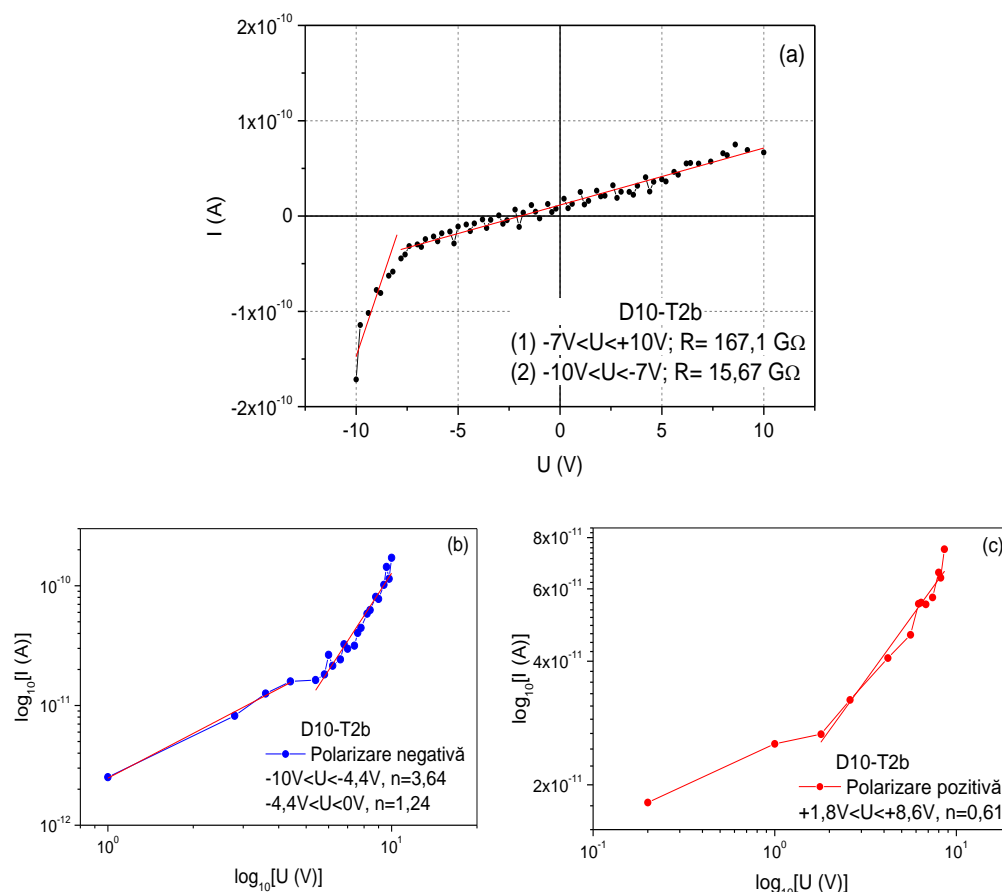
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.39. Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T2b (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este de 1,24 pentru tensiune, aplicate între -4,4 și 0 V, și de 3,64 pentru tensiuni mai mari de -4,4 V în polarizare negativă (Fig. 5.39b) ceea ce indică o schimbare de mecanism, de la conducție ohmică la conducție controlată de deplasarea sarcinilor spațiale.

La schimbarea sensului de polarizare, valoarea pantei este de 1,8 (Fig. 5.39c), indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiune aplicat 0 și +10 V.

Caracteristica I-U a filmului D10 înregistrată pe electrozii T2 indică o creștere constantă a intensității curentului pe tot intervalul de tensiune aplicată (Fig. 5.40a), valoarea rezistenței electrice este de 1,64 M Ω .

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică are valoare de 1 pe tot intervalul de tensiuni aplicate, indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul, între -10 și +10 V.

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

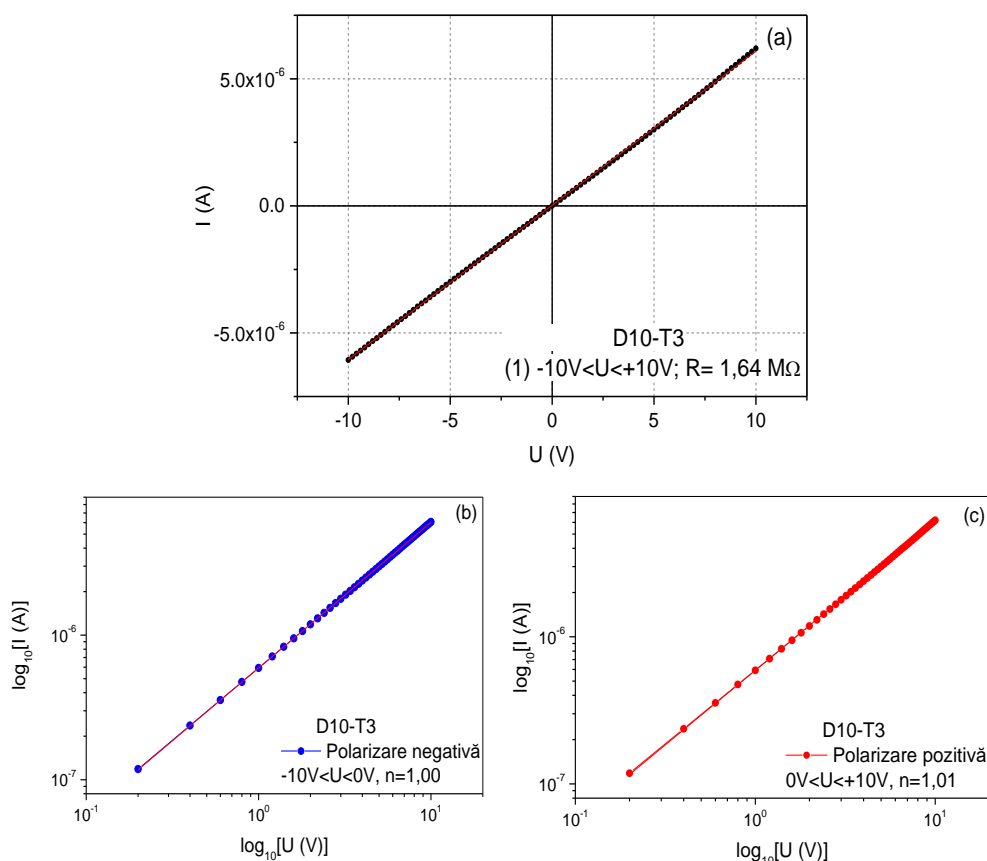
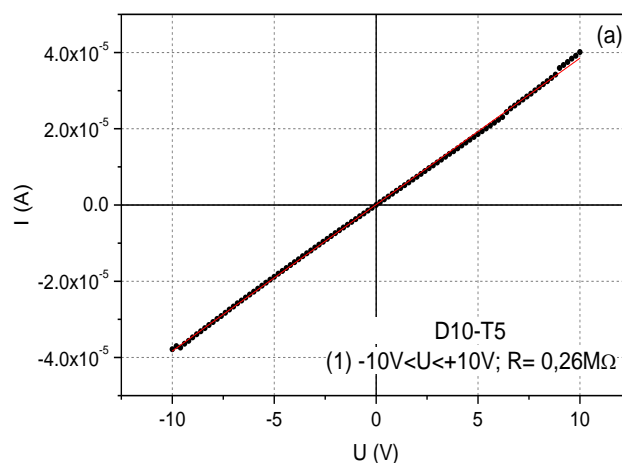


Fig. 5.40. Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Caracteristica I-U a filmului D10 înregistrată pe electrozii T5 indică o creștere constantă a intensității curentului pe tot intervalul de tensiune aplicată (Fig. 5.41a), valoarea rezistenței electrice este de $0,26 \text{ M}\Omega$.



Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

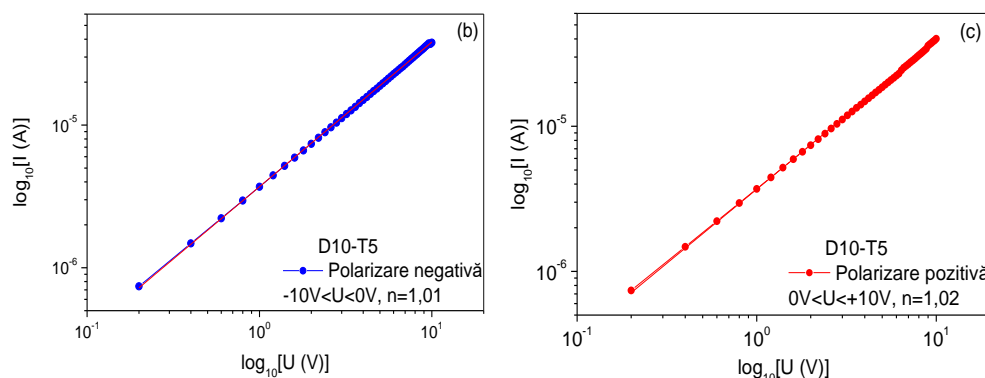


Fig. 5.41 Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1 pe tot intervalul de tensiuni aplicate, indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate.

Caracteristica I-U a filmului D10 înregistrată pe electrozii T8 indică o creștere constantă a intensității curentului pe tot intervalul de tensiune aplicată (Fig. 5.42a), valoarea rezistenței electrice fiind de 0,15 M Ω .

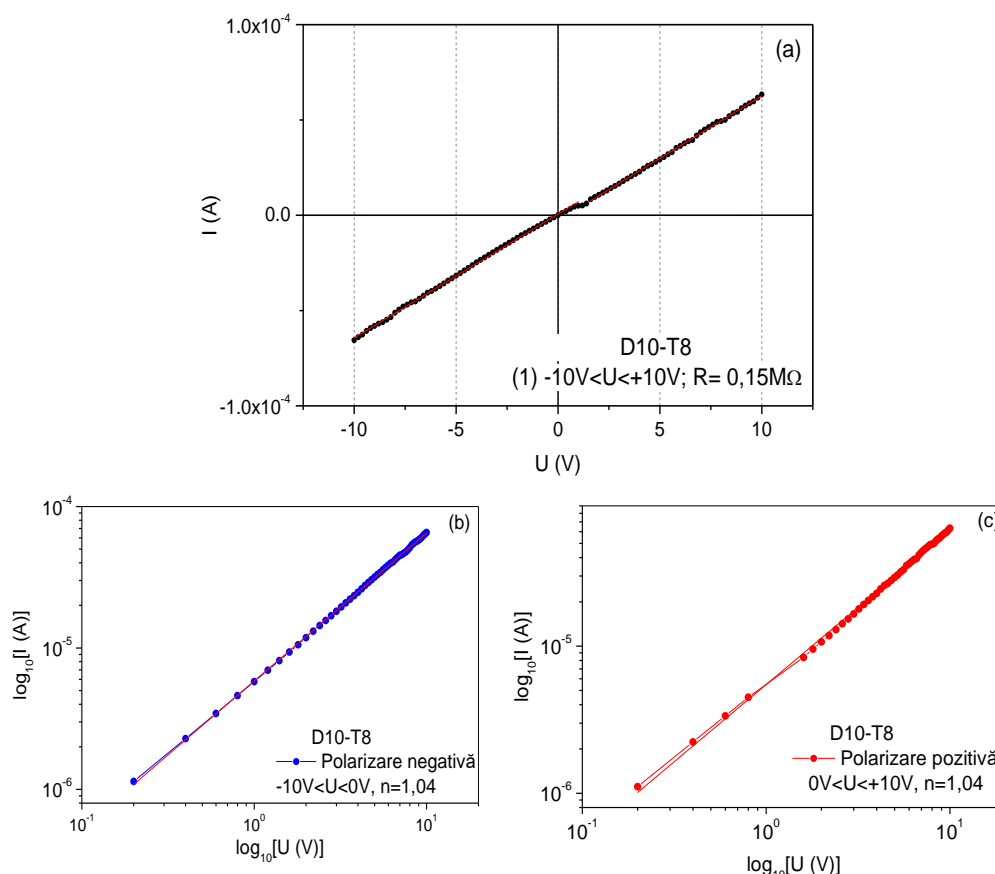


Fig. 5.42. Caracteristica I-U a probei D10 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este de 1 pe tot intervalul de tensiuni aplicate, indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate.

În Figura 5.43 se prezintă caracteristica I-U a probei D15 înregistrată pe contactele T1, intensitatea curentului variază diferit pe intervale diferite de tensiune (Fig. 5.43a).

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

Valoarea rezistenței curentului electric este de 17,61 K Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -0,6 și +9 V, în timp ce rezistența dinamică este de 61,97 K Ω pe intervalul de tensiune cuprins între -5,3 V și -0,6, și scade la 28,5 k Ω pe intervalul cuprins între +5,3 și +10 V.

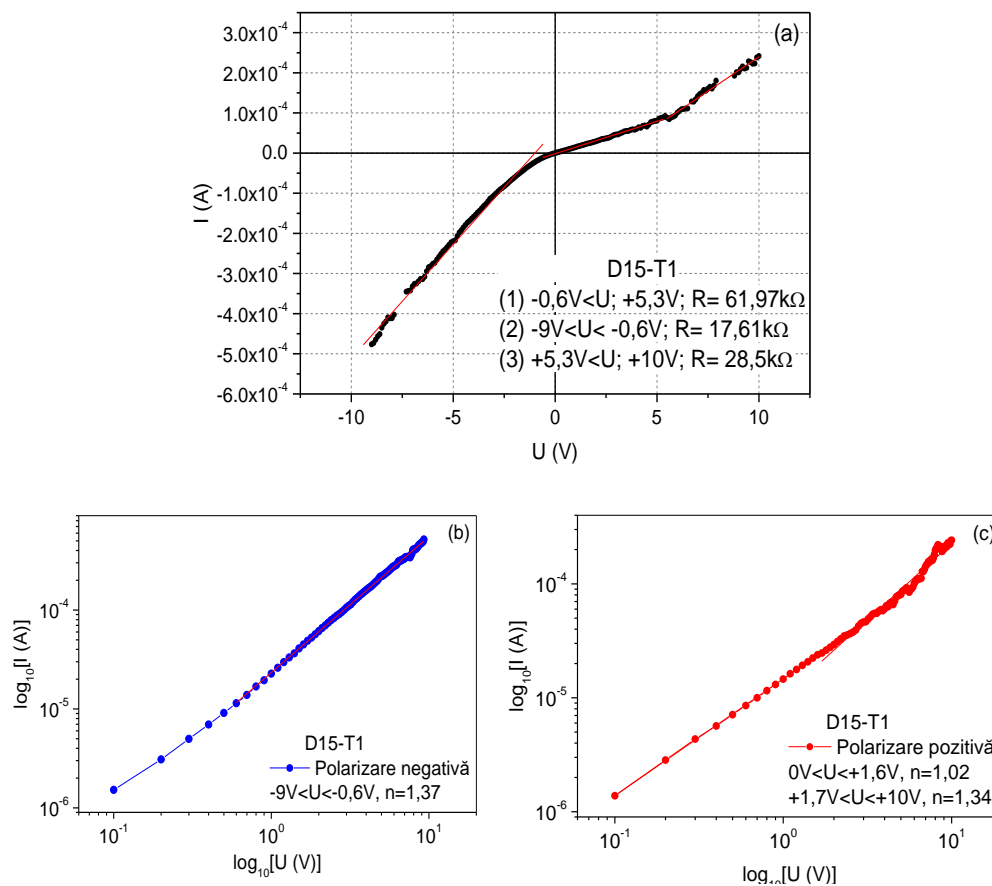


Fig. 5.43 Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T1 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică pe tot intervalul de tensiuni aplicate în polarizare negativă (Fig. 5.43b) este de 1,37; unde variază între 1,15 și 1,34 în polarizare pozitivă (Fig. 5.43c), indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate.

În Figura 5.44. se prezintă caracteristica I-U a probei D15 înregistrată între electrozii T2, intensitatea curentului electric variază monoton pe tot intervalul de tensiune (Figura 5.44a), valoarea rezistenței electrice este de 92,03 k Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -6,5 și +10 V în timp ce rezistența dinamică este de 61,39 k Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -10 și -6,5 V.

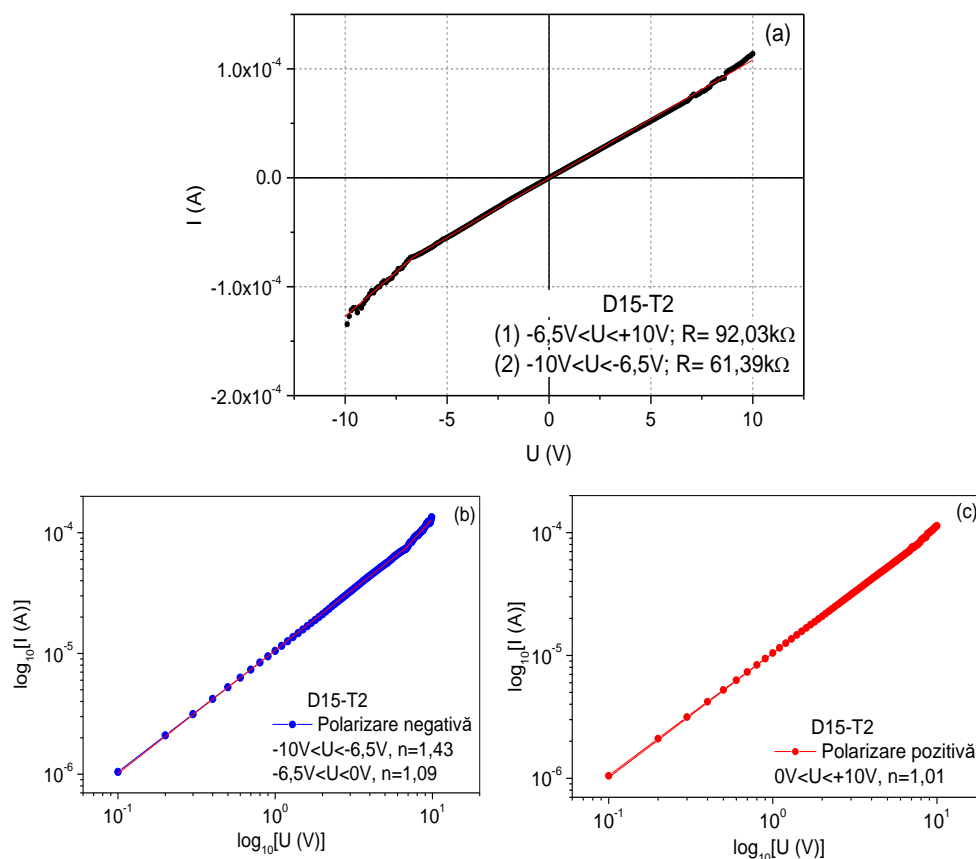
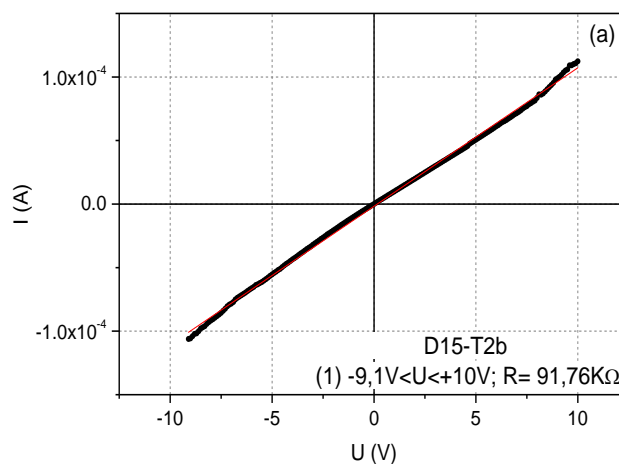
Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Fig. 5.44. Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T2 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică variază între 1,09 pentru tensiuni aplicate între -6,5 și 0 V și de 1,43 pentru tensiuni mai mari, ceea ce indică un mecanism de conducție ohmică în domeniile menționate (Fig. 5.44b) și de 1,01 în polarizare pozitivă (Fig. 5.44c), indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate, între -10 și +10 V.

La a doua măsurare caracteristica I-U a filmului D15 înregistrată pe electrozii T2b indică o creștere constantă a intensității curentului pe tot intervalul de tensiune aplicată (Fig. 5.45a), valoarea rezistenței electrice este de $91,76 \text{ M}\Omega$.



Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

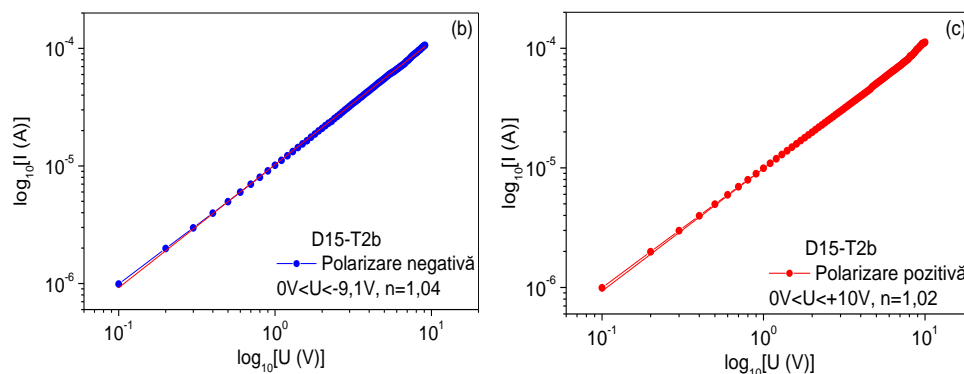


Fig. 5.45. Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T2 (a doua măsurare) (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Valoarea pantei curbei I-U în scară logaritmică este egală cu 1, indicând un mecanism de conducție ohmică unic pe tot intervalul de tensiuni aplicate, între -9,1 și +10 V.

În Figura 5.46 se prezintă caracteristica I-U a probei D15 înregistrată între electrozii T3 ai probei D15, intensitatea curentului variază diferit pe intervale diferite de tensiune (Fig. 5.46a). Valoarea rezistenței curentului este de 26,3 K Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -8,8 și +4,2 V, în timp ce rezistența dinamică este de 10,76 k Ω pe intervalul cuprins între -10 și -8,8 V în polarizare negativă și +4,2 și +9,6 V în polarizare pozitivă.

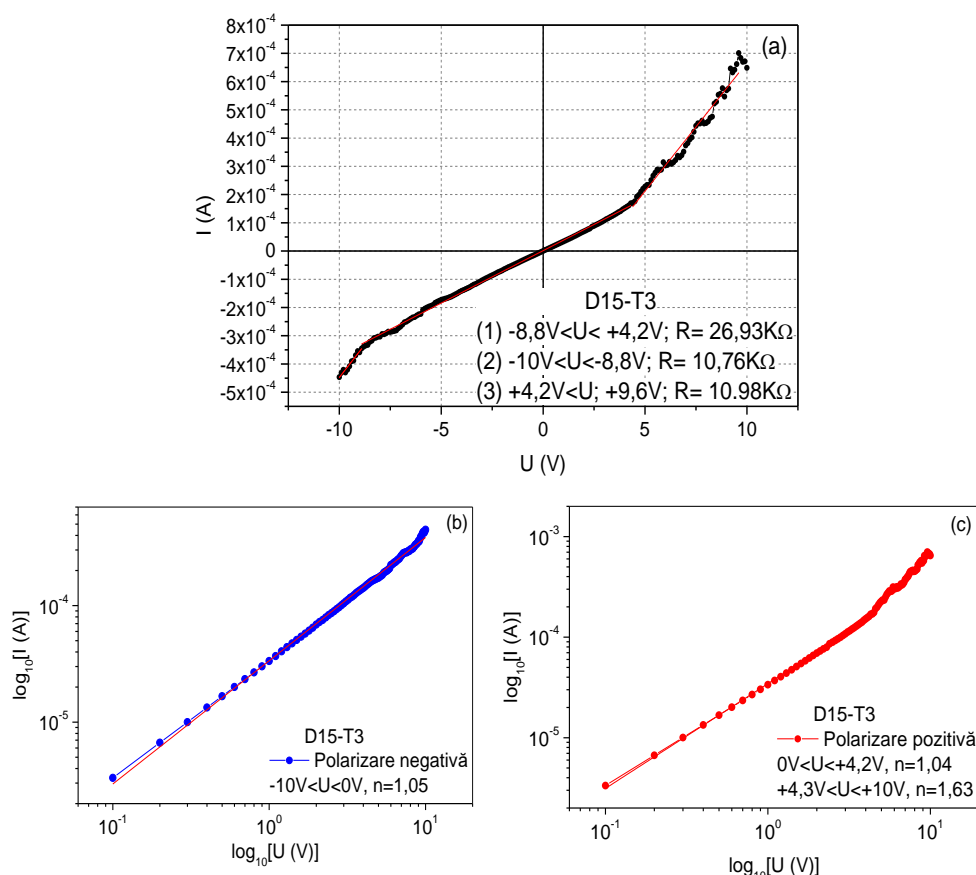


Fig. 5.46. Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T3 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.46b-c se observă că valorile calculate pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică este de 1,05 pe tot intervalul de tensiune aplicată în polarizare negativă, ceea ce indică un

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

mecanism de conducție ohmică, iar în polarizare pozitivă, panta curbei I-U crește de la 1,04 la 1,63 la valori mai mari de tensiune de +4,3 V.

În Figura 5.47 se prezintă caracteristica I-U a probei D15 înregistrată între electrozii T5. Intensitatea curentului electric variază aproximativ liniar pe tot intervalul de tensiune (Fig. 5.47a), valoarea rezistenței electrice a filmului este de 48.1 k Ω pentru tot intervalul de tensiune aplicată în polarizare pozitivă (0 și +10 V) și de 32,8 k Ω în domeniul de tensiune -7 și 0 V, în timp ce rezistența dinamică este de 7,7 k Ω pentru tensiuni între -10 și -7 V în polarizare negativă.

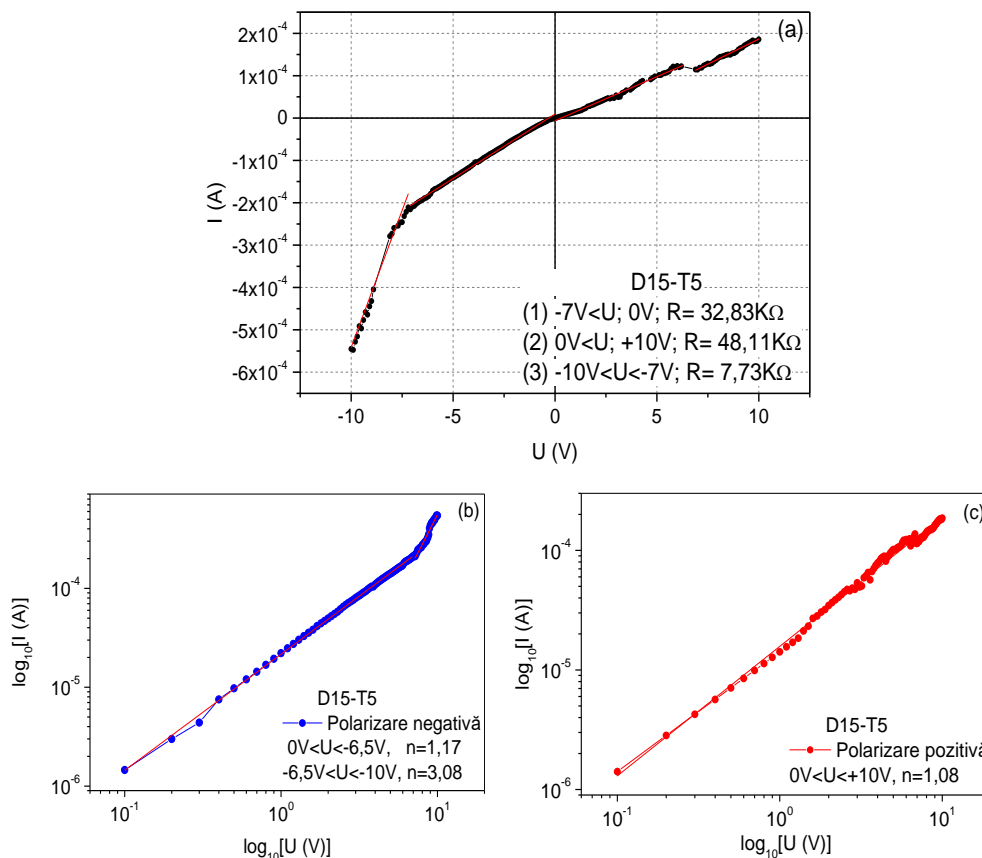


Fig. 5.47. Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T5 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.47b-c se observă că valorile calculate pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică în polarizare negativă variază între 1,17 și 3,08 pentru tensiuni aplicate între -6,5 și 0 V și respectiv, de -10 și -6,5 V, arătând o schimbare de mecanism, de la conducție ohmică la conducție controlată de deplasarea sarcinilor spațiale. În polarizare pozitivă, panta curbei I-U este de 1,08 pe tot domeniul de polarizare, ceea ce indică un mecanism de conducție ohmică.

În Figura 5.48 se prezintă caracteristica I-U a probei D15 înregistrată între electrozii T8. Valoarea calculată a rezistenței electrice a filmului este de 20 k Ω pentru intervalul de tensiune cuprins între -7,8 și +4 V, în timp ce rezistența dinamică este de 7,3 k Ω pentru intervalul cuprins între -10 și -7,8 V (în polarizare negativă) și crește la 34,05 k Ω pe intervalul de tensiune +4 și +8 V (în polarizare pozitivă).

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

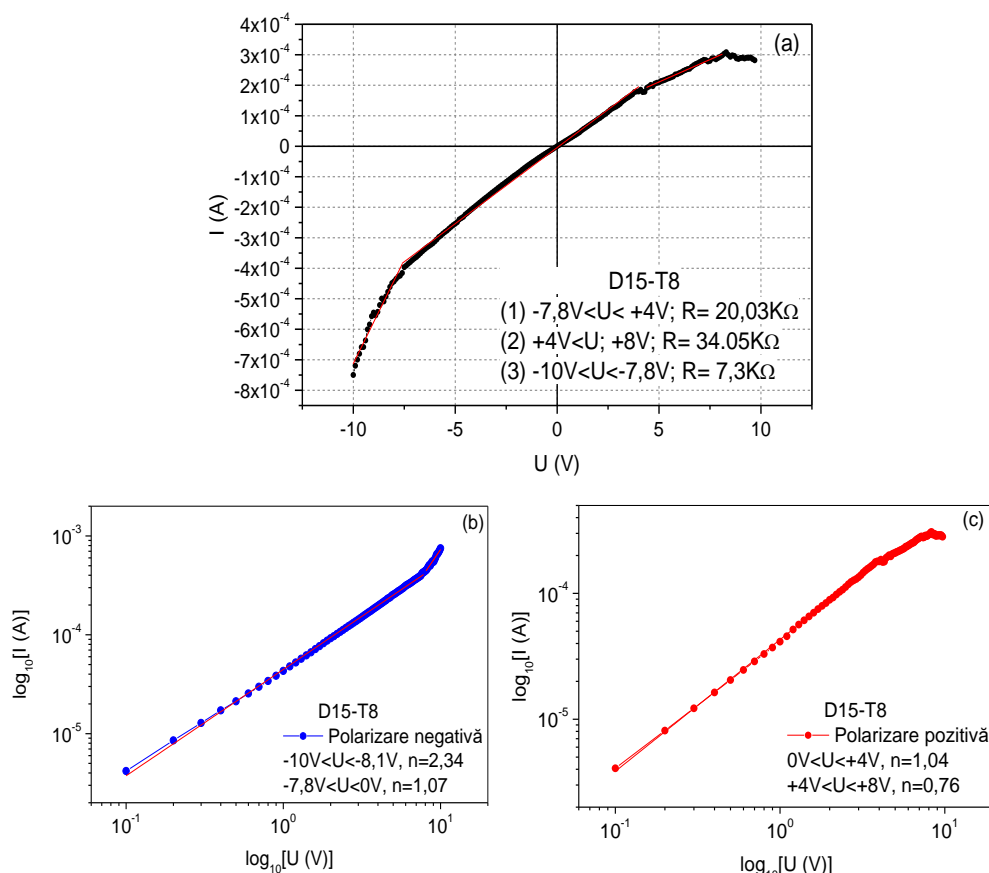


Fig. 5.48. Caracteristica I-U a probei D15 măsurată pe electrozii T8 (a), caracteristicile I-U în scară logaritmică în polarizare negativă (b) și directă (c)

Din Figurile 5.48b-c se observă că valorile calculate pentru panta curbelor I-U în scară logaritmică variază între 1,04 și 1,07 pentru tensiuni aplicate între -7,8 și +4,0 V, ceea ce indică un mecanism de conducție ohmică în domeniul menționat.

La valori mai mari de tensiune (-7,8 V) în polarizare negativă, panta curbei I-U crește de la 1,07 la 2,34 ceea ce indică o schimbare de mecanism, de la conducție ohmică la conducție controlată de deplasarea sarcinilor spațiale.

Valorile rezistivității calculate din curbele I-U pentru filmele subțiri de CuI sunt reprezentate grafic pe intervale de tensiune în care rezistivitatea rămâne constantă (Fig. 5.49). Conductivitatea de tip ohmic, descrisă prin curbe I-U liniare a căror pantă are valoare unitară, este prezentată de toate probele (D2, D5, D10, D15), cu valori mai consecvente la probele obținute cu mai multe depuneri, mai sunt înregistrate intervale de tensiune (în ambele sensuri de polarizare, ce nu trec prin origine) de rezistență dinamică.

În cazul probei D15 se poate observă o uniformitate a valorilor rezistivității, cu diferențe doar de 1 ordine de mărime în funcție de poziția și geometria electrozilor, în timp ce pentru probele cu mai puține straturi există și diferențe de 6 ordine de mărime între valorile rezistivității.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

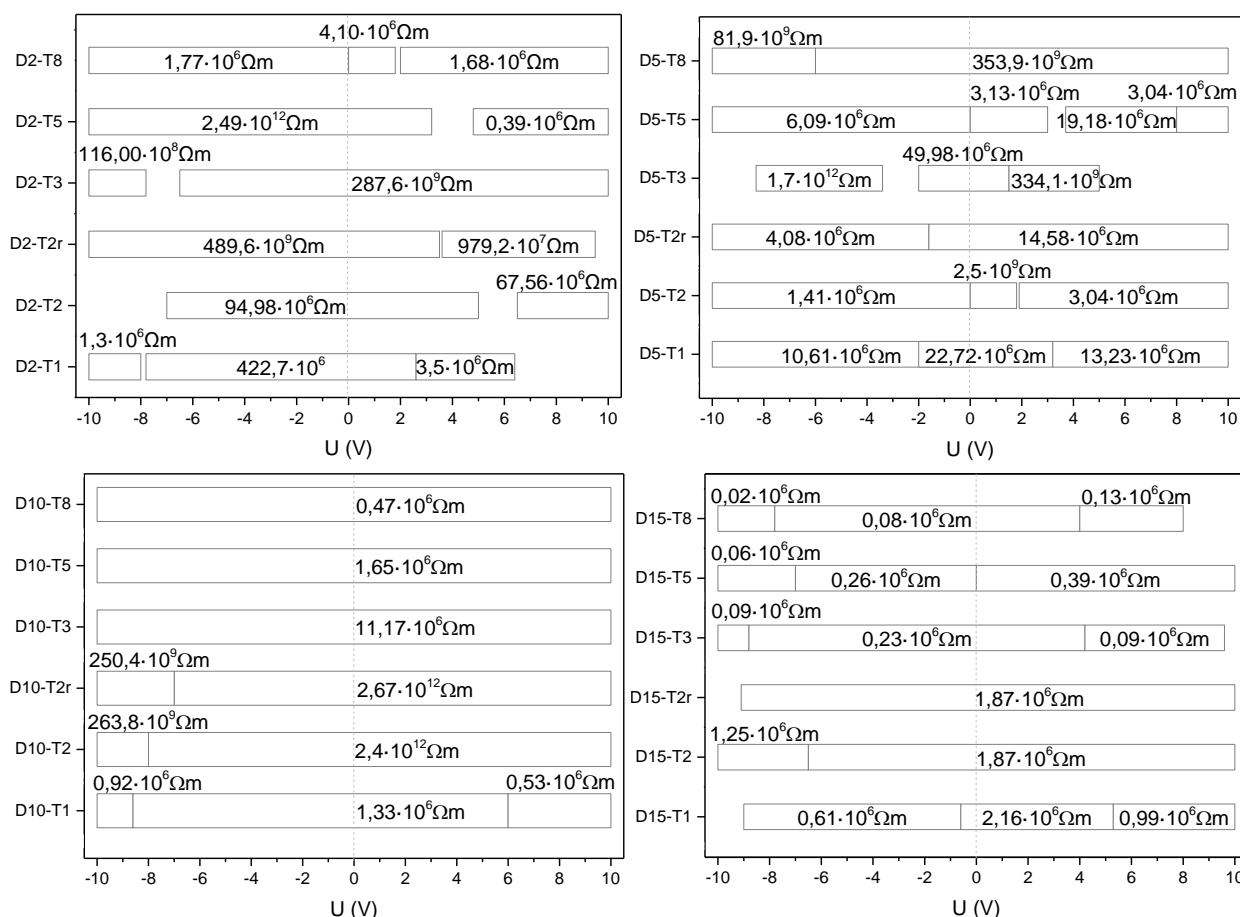


Fig. 5.49. Reprezentare grafică pe intervale de tensiune a valorilor rezistivității calculate din curbele I-U pentru filmele subțiri de Cul cu 2 straturi (D2), 5 straturi (D5), 10 straturi (D10) și 15 straturi (D15)

Cele mai scăzute valori ale rezistivității au fost înregistrate între electrozii T8 ale tuturor probelor ($R_{D2}=4,10 \cdot 10^6 \Omega m$; $R_{D10}=0,47 \cdot 10^6 \Omega m$; $R_{D15}=0,08 \cdot 10^6 \Omega m$), exceptând proba D5 (unde caracteristica I-U prezintă fluctuații, iar o eroare de măsurare, ar putea determina o valoare a rezistenței de $353,9 \cdot 10^9 \Omega m$), însă putem lua în considerare valoarea $3,13 \cdot 10^6 \Omega m$ înregistrată între contactele T5 a acestei probe. Scăderea rezistivității (de 10, respectiv de 50 ori) poate fi atribuită creșterii numărului de depuneri a filmelor asociată cu o creștere a grosimii, cât și a mobilității electronilor ca o consecință a îmbunătățirii morfologiei (și a contactului dintre particule).

5.9. Dispozitive TFT cu canal film Cul obținut din soluție

Filmele subțiri de Cul depuse din soluție de iodură de cupru prin metoda spin-coating au fost utilizate, cu rol de canal, pentru obținerea unor structuri analoge tranzistorilor cu efect de câmp pe bază de filme subțiri construite pe substrat de siliciu și având poarta sub canalul semiconductor construcție răsturnată ("staggered bottom gate") (Fig. 5.24), cu structura Si/SiO₂/Cul/Au.

Pentru măsurarea caracteristicilor de ieșire ale dispozitivelor, au fost utilizate filmele cu 2, 3, 10 și 15 straturi (D2, D3, D10 și respectiv D15), cu electrozii T5 (Fig. 5.24), aceștia având lățimea (L) de 1350 μm fiind dispuși unul față de altul la o distanță (l) de 100 μm ; canalul de tranzistor astfel creat între electrozi având diferite secțiuni determinate de grosimea filmului de Cul (Fig. 5.50, Tabel 2.1). Imaginile de microscopie optică ale filmelor utilizate drept canal în dispozitivele investigate sunt prezentate ca detalii în figurile următoare (Fig. 5.51–Fig. 5.54).

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de CuI

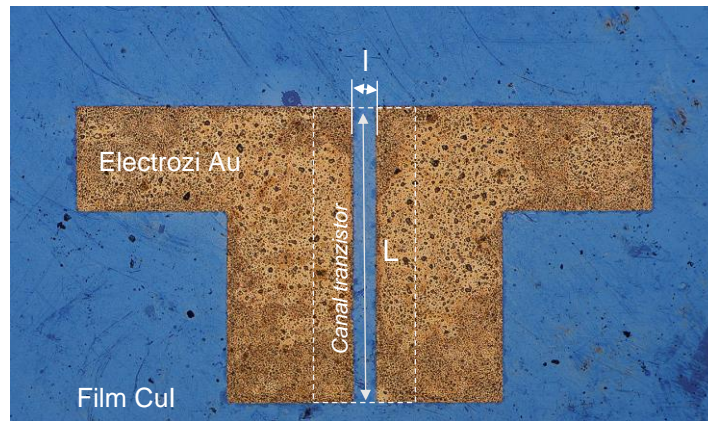


Fig. 5.50. Imagine de microscopie optică a dispozitivului TFT cu electrozi T5 și canal film Cul utilizat pentru determinarea caracteristicilor de tranzistor

Pentru a caracteriza performanțele dispozitivelor pe bază de Cul de construcție analogă unui tranzistor FET, au fost efectuate măsurători ale caracteristicilor de ieșire și a fost determinată caracteristica rezistivității în funcție de tensiunea aplicată stratului grilă cu valori cuprinse între -15 și 15 V (Fig. 5.51-5.54).

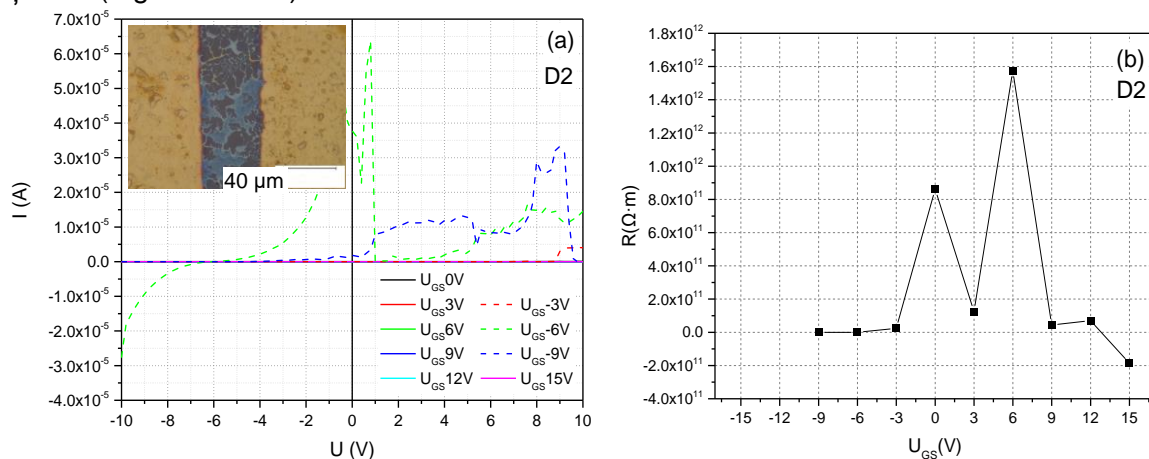


Fig. 5.51. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistivității funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D2-T5

Dispozitivul T5 construit pe proba D2 (Fig. 5.51) indică un comportament de tranzistor cu canal inițial, ceea ce înseamnă că dispozitivul tip tranzistor este blocat la tensiuni pozitive de comandă și începe să se deschidă pentru tensiuni negative.

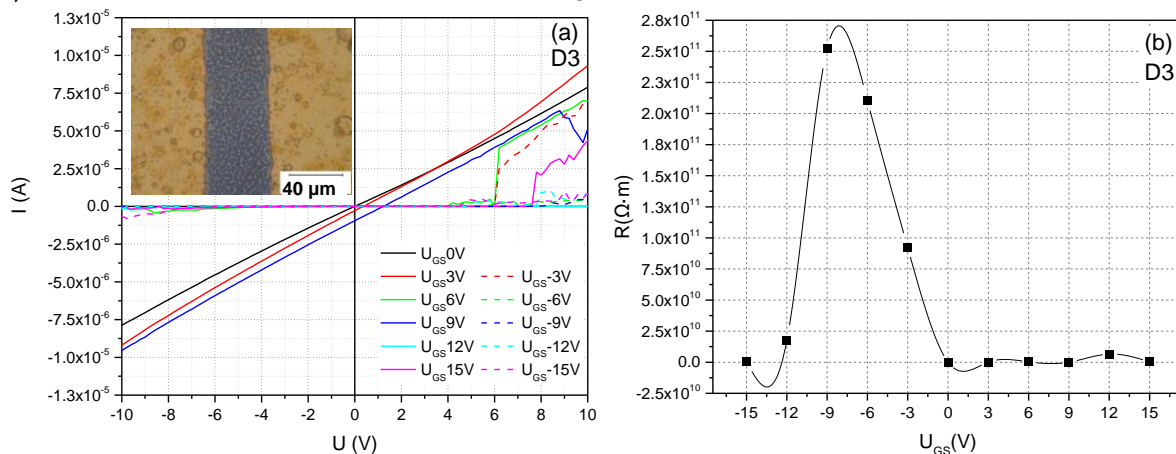


Fig. 5.52. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistivității funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D3-T5

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

Caracteristicile dispozitivului T5 construit pe proba D3 (Fig. 5.52) indică o blocare a funcționării tranzistorului la tensiuni negative și o comportare neașteptată de blocare la tensiuni U_{GS} cuprinse între -12 și -15 V.

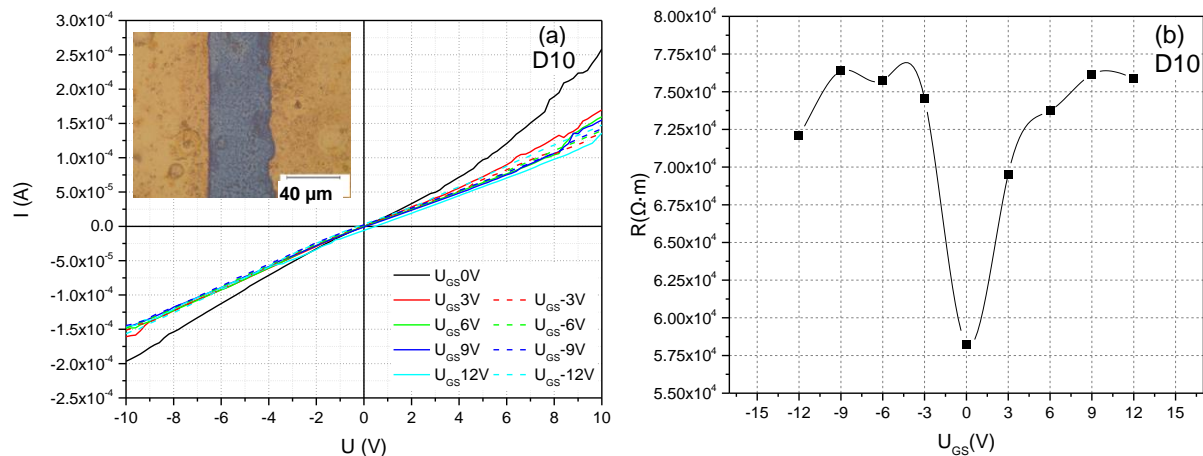


Fig. 5.53. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistivității funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D10-T5

Dispozitivul T5 construit pe proba D10 (Fig. 5.53) are comportare similară unui tranzistor cu comandă bidirecțională. La tensiuni aplicate U_{GS} mai mari de 3 V, în ambele sensuri de polarizare, dispozitivul se blochează, în timp ce la U_{GS} nulă dispozitivul permite trecerea curentului electric datorită valorii mici a rezistenței filmului de Cul utilizat drept canal.

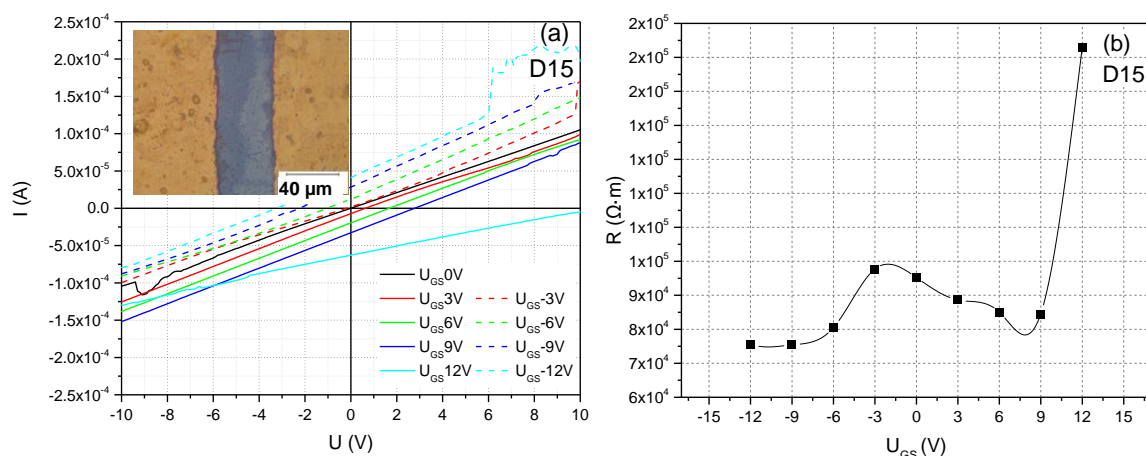


Fig. 5.54. Caracteristici de ieșire (a) și caracteristica rezistivității funcție de tensiunea de comandă aplicată (b) ale dispozitivului D15-T5

Comportamentul descris în Figura 5.54 poate fi atribuit unui tranzistor cu canal inițial. Caracteristicile dispozitivului T5 construit pe proba D15 indică o comportare similară unui tranzistor MOS cu canal inițial de tip $-p$, indicând un comportament de semiconductor de tip $-p$ a filmului Cul.

Materialul în sine nu este un semiconductor tip $-p$, întrucât nu este dopat. La $U_{GS}=12$ V, dispozitivul este blocat (rezistența canalului este mare). Acest dispozitiv ar putea fi folosit în aplicații de comutație a curenților foarte mici (afișoare LCD), în care dispozitivul trebuie să fie transparent. Pentru a putea refolosi datele în structuri cu alte dimensiuni sau geometrie.

Atunci când tensiunea aplicată U_G crește pozitiv, se formează la suprafața izolatorului un strat de purtători de sarcină din substratul de Si ($-p$). Aceștia sunt antrenați prin canalul Cul prin creșterea tensiunii anodice rezultând o creștere a curentului. În polarizare pozitivă, la $U_G=0$, creșterea liniară

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de Cul

se respectă pe intervalul 0-4 V, după care I_A crește neliniar ca urmare a mecanismului de conducție. În polarizare negativă, curentul scade liniar la toate valorile U_G și scade odată cu creșterea U_G . Rezistența este influențată de tensiunea aplicată pe spatele substratului, conducția este rezistivă.

5.10. Monocristale Cul obținute din soluție suprasaturată

În Figura 5.55 sunt ilustrate monocristale de Cul obținute din soluție suprasaturată.

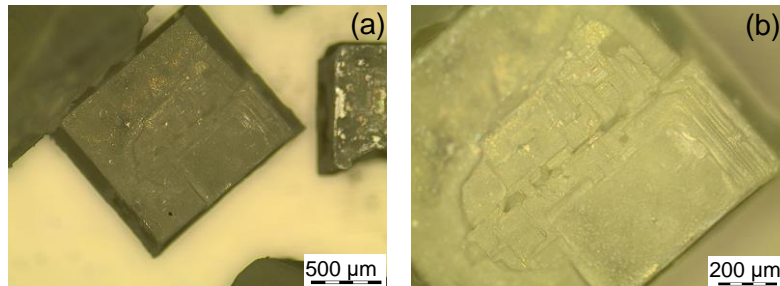
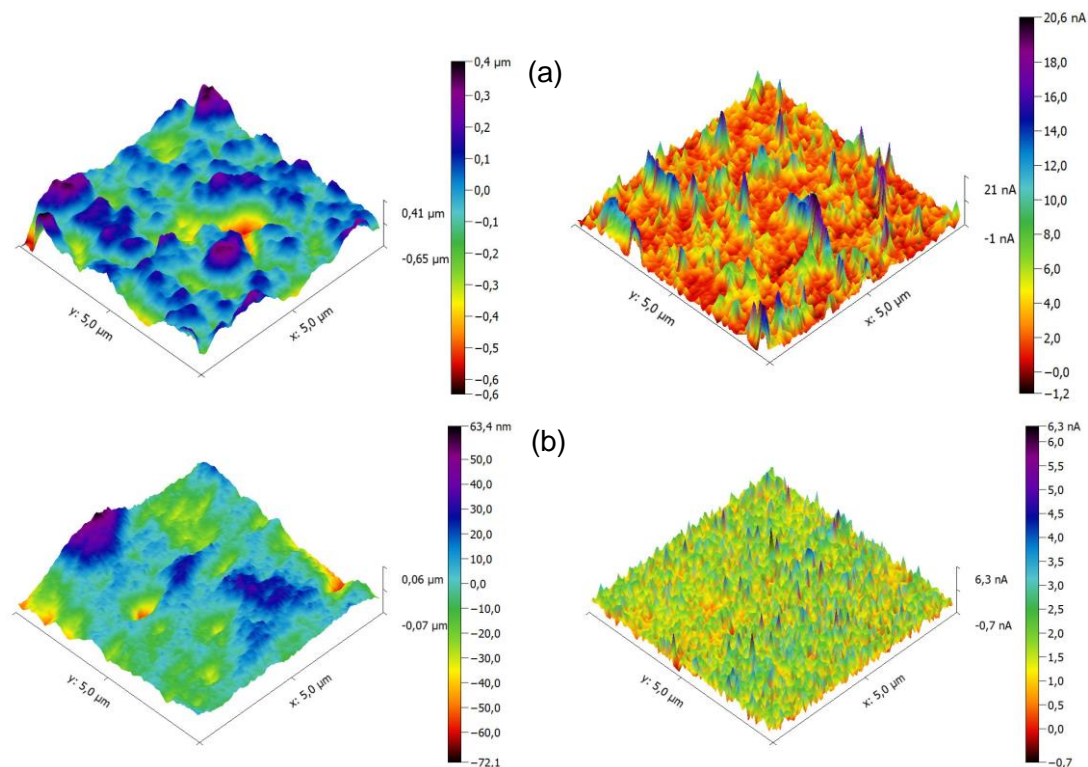


Fig. 5.55. Micrografii optice la diferite mărimi ale cristalelor de Cul obținute din soluție suprasaturată de Cul

Cristalele cu morfologie corp de piramidă cu laturi cu valori cuprinse între 900 -1000 μm . În Figura 5.56 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor de scanare simultană a morfologiei și proprietăților electrice la suprafața probelor prin modul de conductivitate a microscopului de forță atomică (C-AFM).



Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

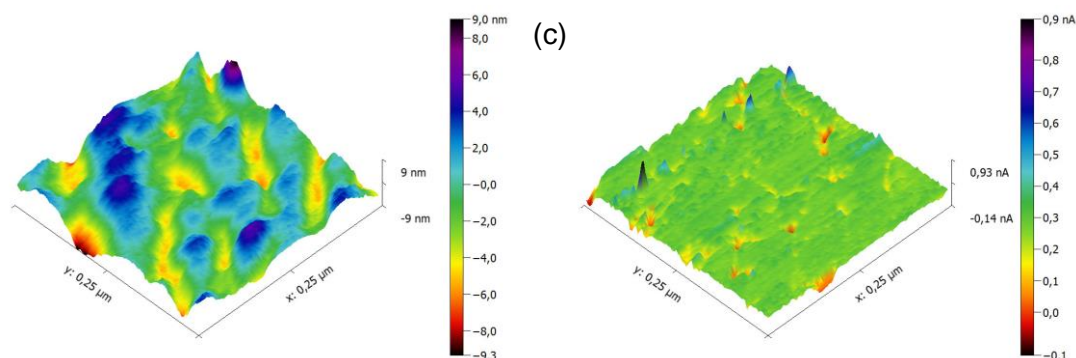


Fig. 5.56. Reprezentare 3D a variației rugozității medii pătratice (*rms*) (imagine stânga) și curentului (imagine dreapta) măsurate cu tehnica microscopiei de conductivitate (C-AFM), pentru diferite monocristale de CuI obținute prin metoda precipitării: monocristal 1 (a), monocristal 2 (b), monocristal 3 (c)

Conform imaginilor topografice din Figura 5.56, rugozitatea (*rms*) cristalelor (imaginile AFM stânga) variază între 133,4 nm pe suprafața de $5 \times 5 \mu\text{m}$ (a), 14,7 nm pe suprafața de $5 \times 5 \mu\text{m}$ (b), 2,32 nm pe suprafața de $250 \times 250 \text{ nm}$ (c). Măsurătorile de conductivitate (dreapta) arată valori foarte mici ale curentului, în domeniul nA, ceea ce indică o rezistivitate ridicată la suprafață pentru cristalele de CuI. Valoarea cea mai mare a curentului măsurat a fost de 20 nA în cazul monocristalului 3 (c).

Pe suprafața cristalelor prezentate mai sus au fost înregistrate curbe I-U determinate în puncte cu ajutorul tehnicii de conductivitate a microscopului de forță atomică sunt prezentate în figurile ce urmează (Fig. 5.57).

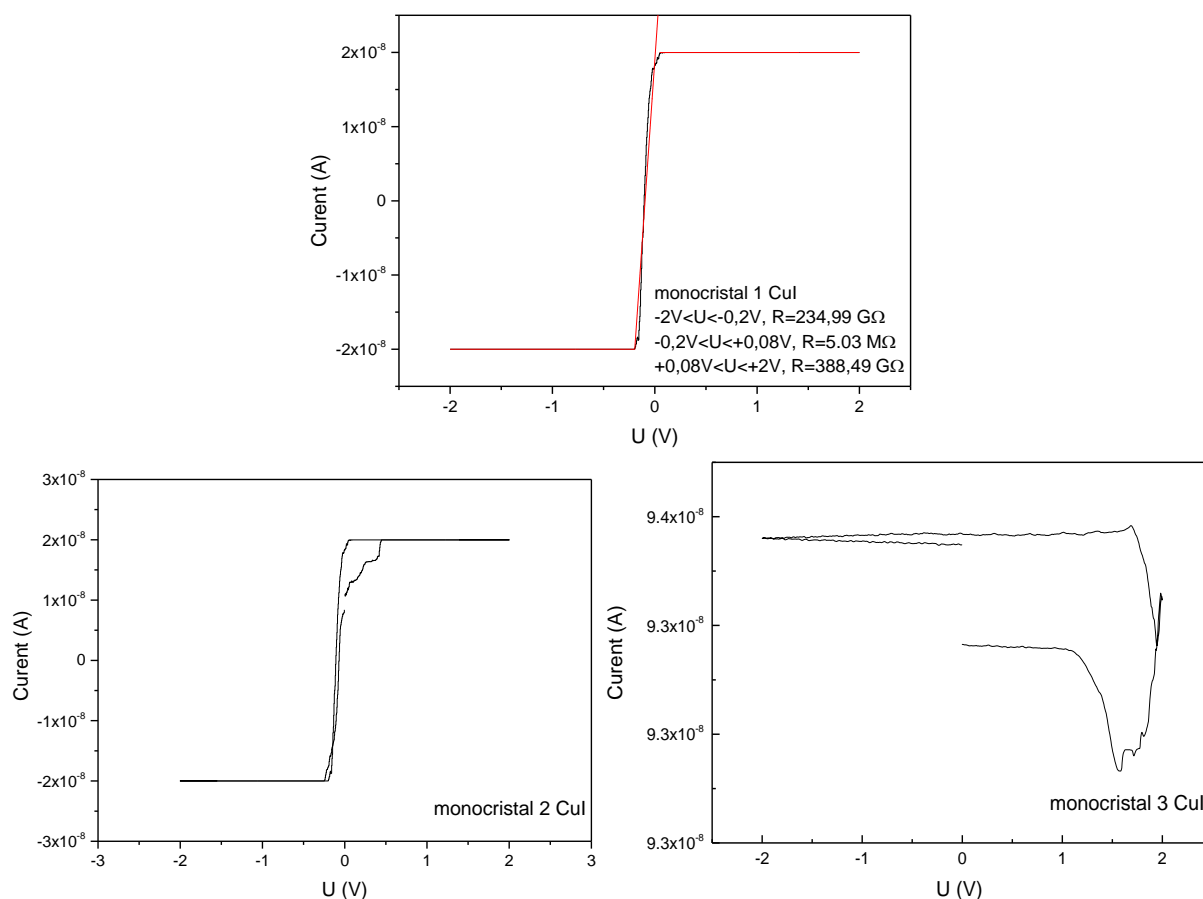


Fig. 5.57. Proprietățile electrice ale monocristalelor de CuI

Contribuții la obținerea și caracterizarea filmelor subțiri semiconductoare de Cul

Rezultatele arată faptul că în cazul în care conțin grăunți mai mici cu dimensiuni în domeniul nanometric conductivitatea filmelor este mai bună decât în cazul în care sunt prezente cristale cu dimensiuni micronice. Aceste rezultate indică faptul că filmele de Cul obținute prin metoda spin-coating reprezintă o variantă mai bună de a obține filme cu proprietăți electrice, luând în considerare, de asemenea, și proprietățile optice ale acestora.

5.11. Concluzii parțiale

A fost studiată compatibilitatea soluției precursorare de Cul (0,06M) pe diferite substraturi. Rezultatele măsurătorilor au indicat valori de aproximativ 25° pentru substraturile de sticlă, 29°-PET/ITO, PEN, și 10-16° pentru substraturile de Si, Si/SiO₂.

Filme subțiri de Cul au fost obținute prin metoda spin-coating (3000 rpm) a unei soluții precursorare de Cul (0,06M) prin depuneri succesive cu până la 20 straturi urmate de tratament termic la 80C timp de 5 minute, cât și prin iodurarea (expunerea la vapori de Iod) timp de 15 minute unor filme de Cu depuse pe substraturi de sticlă. Grosimea a variat neliniar cu creșterea numărului de straturi, de la 114 nm (1 strat) și până la 600 nm (20 straturi). Filmele prezintă discontinuități, formațiuni insulare cu microporozitate ridicată. După 10 depuneri a fost observată o schimbare a morfologiei filmelor cu apariția de formațiuni autoorganizate paralelipipedice cu muchii și vârfuri bine definite, care ar putea fi asociate cu formarea de monocristale.

La tratamentul termic de 5 min, suprafața substratului este acoperită majoritar de film, dar pe măsură ce durata de tratament termic crește se observă o contracție a suprafeței filmului, rezultând discontinuități și formațiuni insulare cu porozitate ridicată. Imaginile SEM-EDX confirmă acoperirea completă a substratului cu un film subțire de Cul.

Formațiuni sferice de Cul cu diametre medii cuprinse între 3-18 μm cu structuri poroase, au fost obținute din soluție de Cul cu adaos de apă distilată, pe substraturi de Si/SiO₂.

Filmele obținute prin iodurare sunt compacte și acoperă întreaga suprafață a substratului, se constituie din grăunți poliedrici, inclusiv tetraedrici, dispuși compact pe suprafața substratului. Mărimea grăunților de Cul variază între 80-500 nm.

Filmele obținute prin ambele metode au cristalinitate ridicată și sunt constituite din fază unică γ-Cul. Dimensiunea de cristalit pentru filmele Cul a variat funcție de metoda de obținere, fiind de aproximativ 130 nm pentru filmele obținute prin iodurare și de în jur de 18 nm pentru filmele depuse prin centrifugare din soluție de Cul. Filmele depuse prin iodurare sunt constituite din grăunți cu morfologie de piramide tetragonale și dimensiuni cuprinse între 80-500 nm.

Proprietăți optice de transmitanță foarte bune de 91% au fost obținute la probele depuse din soluție cu două (D2) și trei (D3) straturi, cu valori ale transmitanței și reflectanței asemănătoare. Aceste valori rămân constante la aproximativ 91% transmitanță și au valori de reflectanță de 9,7% și respectiv 5,6%. În cazul probei obținute prin iodurare (I1), transmitanța scade substanțial, atingând o valoare maximă de 47% la 1100 nm în domeniul spectral infraroșu apropiat (NIR). Grosimea filmului este factorul determinant în valoarea transmitanței optice în domeniul VIZ, iar reflectanța scăzută este direct corelată cu valoarea ridicată a rugozității suprafeței.

Valorile calculate (Fig. 5.23) pentru energia benzii interzise a filmelor investigate sunt cuprinse între 3,762 și 3,822 eV pentru filmele obținute din soluție prin metoda centrifugării. În cazul filmul obținut prin metoda iodurării, E_g are valoarea de 1,544 eV.

Au fost efectuate două serii de măsurători electrice, funcție de poziția electrozilor în raport cu centrul filmului depus centrifugal: zona A incluzând electrozii T1-T3 dispuși orizontal în zonele

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

periferice ale filmului și zona B incluzând electrozii T2-T5-T8 dispuși pe diametru incluzând și zona centrală a filmului.

Conductivitate de tip ohmic, descrisă prin curbe I-U liniare a căror pantă are valoare unitară, este prezentată de toate probele (D2, D5, D10, D15), cu valori mai consecvente la probele obținute cu mai multe depuneri, mai sunt înregistrate intervale de tensiune (în ambele sensuri de polarizare, ce nu trec prin origine) de rezistență dinamică ce permit o mai bună trecere a curentului electric.

În cazul probei D15 se poate observa o uniformitate a valorilor rezistivității, cu diferențe doar de 1 ordine de mărime în funcție de poziția și geometria electrozilor, în timp ce pentru probele cu mai puține straturi există și diferențe de 6 ordine de mărime între valorile rezistivității. Cele mai scăzute valori ale rezistivității au fost înregistrate între electrozii T8 ale tuturor probelor ($R_{D2}=4,10 \cdot 10^6 \Omega m$; $R_{D10}=0,47 \cdot 10^6 \Omega m$; $R_{D15}=0,08 \cdot 10^6 \Omega m$) exceptând proba D5 (unde caracteristica I-U prezintă fluctuații, iar o eroare de măsurare, ar putea determina o valoare a rezistenței de $353,9 \cdot 10^9 \Omega m$), însă putem lua în considerare valoarea $3,13 \cdot 10^6 \Omega m$ înregistrată între contactele T5 a acestei probe. Scăderea rezistivității (de 10 respectiv de 50 ori) poate fi atribuită creșterii grosimii, cât și a mobilității electronilor ca o consecință a îmbunătățirii morfologiei (și a contactului dintre particule).

Dispozitivele pe bază de Cul fabricate analog unui tranzistor, descriu un comportament similar cu cel al tranzistorilor cu canal inițial, rezistența fiind influențată de tensiunea aplicată grilei.

Caracteristicile dispozitivul T5 construit pe proba D15 indică o comportare similară unui tranzistor FET indicând un comportament de semiconductor de tip -p a filmului de Cul. Materialul în sine nu este un semiconductor tip -p, întrucât nu este dopat. La $U_{GS}=12$ V, dispozitivul este blocat (rezistența canalului este mică) și dispozitivul conduce. Acest dispozitiv ar putea fi folosit în aplicații de comutație a curenților foarte mici (afișoare LCD), în care dispozitivul trebuie să fie transparent. Pentru a putea refolosi datele în structuri cu alte dimensiuni sau geometrie, $R_{canal}(U_{GS})$ poate fi înlocuită cu $R_{canal} \cdot A_{canal} / L_{canal}(U_{GS})$.

În cazul monocristalelor Cul obținute din soluție suprasaturată, conform imaginilor topografice din Figura 5.52, cristalele de Cul au dimensiuni cuprinse între 900 și 1000 nm. Rugozitatea cristalelor, $Rms(sq)$ determinată din imaginile AFM variază între 133,4 nm pe suprafața de $5 \times 5 \mu m$, 14,7 nm pe suprafața de $5 \times 5 \mu m$, 2,32 nm. Măsurătorile de conductivitate arată valori foarte mici ale curentului, în domeniul nA, ceea ce indică o rezistivitate ridicată pentru cristalele de Cul. Valoarea cea mai mare a curentului măsurat a fost de 20 nA în cazul monocristalului 3.

CAPITOLUL 6

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE

6.1. Concluzii finale

❖ *Cu privire la obținerea de filme de ZnO din dispersii de nanoparticule de ZnO*

Au fost obținute filme subțiri pe bază de ZnO cu grosimi cuprinse între 120 și 880 nm prin depunere centrifugală pe substraturi de sticlă, utilizând dispersii coloidale de nanoparticule ZnO sintetizate din soluție prin metoda co-precipitării.

Dispersiile coloidale utilizate pentru depunerea filmelor subțiri au sunt constituite din nanoparticule policristaline de ZnO cu dimensiuni între 7,5-24 nm, rezultate din auto-asamblarea punctelor cuantice monocristaline (3,5-8 nm) și având o structură cristalină tip wurtzit formată în "soluția mamă".

Grosimea filmului crește cu numărul de straturi depuse, de la un strat la trei straturi, și scade atunci când filmele au fost tratate termic la 180°C, comparativ cu cele tratate termic la 120°C. Rugozitatea (*rms*) filmelor a fost cuprinsă între 3,3 și 5,3 nm, funcție de viteza de rotație pentru depunere, de numărul de straturi și de temperatura de tratament aplicată după depunere; utilizând 1000 și 500 rpm, creșterea temperaturii de tratament termic de la 120 la 180°C a condus la o scădere a rugozității cu 12% și 20% pentru filmele obținute cu un strat iar în cazul filmelor obținute cu trei straturi, rugozitatea a crescut cu aproximativ 9% și 8,4%.

Filmele obținute sunt relativ dense, uniforme, fără fisuri, morfologie de grăunți columnari, cu diametre cuprinse între 20 și 60 nm. Filmele cu trei straturi prezintă cea mai mică porozitate, care scade după tratamentul termic post-depunere la 180°C. Filmele cu trei straturi (grosime de 520-880 nm) prezintă cristalinitate considerabil mai bună decât cele cu un singur strat (grosime de 120-285 nm).

Filmele obținute au prezentat o transmisie optică foarte bună, între 85 și 94%, cu valori scăzute ale reflectanței între 5 și 10%, în spectru vizibil.

Valorile energiei benzii interzise (E_g), calculate pe baza spectrelor de transmisie, au arătat o creștere de la 3,226 la 3,323 eV pentru filmele cu trei straturi, mai groase, comparativ cu filmele cu un strat. Tratamentul termic la 180°C a redus valorile E_g cu aproximativ 0,040 eV.

Valorile indicelui de refracție arată o dispersie normală în spectrul vizibil. Efectul vitezei de depunere și al temperaturii tratamentului post-depunere asupra indicelui de refracție este mai mic pentru filmele cu trei straturi datorită gradului de compactare mai ridicat. Astfel, variază între 2,3-1,4 și 1,95-1,55 pentru filmele cu un strat (grosime 120-288 nm) și trei straturi (grosime de 520-880 nm). Valorile de mai sus ale indicelui de refracție și coeficientului de extincție recomandă filmele obținute pentru utilizarea acestora în aplicații electronice transparente.

Rezistența electrică a filmelor crește cu temperatura de tratament termic post-depunere, de la 120°C la 180°C, pentru toate probele, în special pentru cele cu trei straturi depuse la 500 rpm. Valori mai bune ale conductivității au fost obținute în cazul filmelor cu trei straturi, având grosimea de 880 nm și cea mai bună compactare după tratarea acestora în atmosferă reducătoare.

Concluzii finale, contribuții personale și direcții de cercetare viitoare

Filmele mai groase (730 și 880 nm) arată o scădere notabilă a rezistivității după tratamentul termic în atmosferă reducătoare, de la $8 \cdot 10^2 \Omega\text{m}$ până la $27 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$, evidențiindu-se o dependență liniară ohmică I-U între -5 și +5 V pe tensiunea aplicată.

❖ Cu privire la obținerea nanostructurilor ZnAl-HDL

Structurile cristaline pe bază de ZnAl-HDL s-au obținut din soluții de acetat de zinc dihidratat, hidroxid de potasiu și HMTA la presiune atmosferică normală (metoda CBD) și în condiții de suprapresiune (metoda hidrotermală).

Au fost obținute nanostructuri individuale dar mai ales interconectate de tip 1D sau 2D HDL, iar în unele cazuri impurificate cu fază ZnO de tip wurtzit.

Morfologia probelor obținute pe bază de ZnAl-HDL se modifică în mod semnificativ în funcție de metoda de sinteză și de substraturile, temperatura și durata de sinteză folosite. Concentrația soluției influențează dimensiunile nanostructurilor formate.

Prin metoda CBD, în funcție de tipul de substrat utilizat, s-au obținut morfologii de nano-fire, nano-pereți, plachete, sau structuri similare foilor de varză, care se modifică în funcție de concentrația soluției folosită, a raportului molar dintre reactivi și a duratei de sinteză.

Prin metoda hidrotermală s-au obținut morfologii de tip plachete hexagonale, cu grosimi de 16 și 32 nm. La concentrații ridicate [0,04M], morfologia acestora este asemănătoare nanoparticulelor, în timp ce la concentrații mai mici [0,025M] plachete hexagonale bine definite au crescut perpendicular pe suprafața substratului.

Rezultatele XRD au evidențiat fazele de ZnAl-HDL care corespund celor trei formule moleculare, $\text{Zn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.22} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{0.61}\text{Al}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.195} \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot \text{H}_2\text{O}$, parametrii rețelei variind astfel: $a = 3,01\text{-}3,08 \text{ \AA}$, $c = 22,8\text{-}24,7 \text{ \AA}$ și grosimea stratului de bruscit $c' = 7,7\text{-}8,2 \text{ \AA}$. Aceste valori scad odată cu creșterea timpului de sinteză.

Fazele cristaline secundare sunt reprezentate de ZnO, ZnAl_2O_4 și $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (boemit). Spectrele FT-IR confirmă prezența anionilor CO_3^{2-} în spațiile dintre straturi.

Cea mai bună structură cristalină de HDL a fost obținută în cazul substratului tip S1 (proba S1-52) utilizând soluții precursorare cu raport molar $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{HMTA}]$ de [0,025]:[0,0125]. Cristalinitatea fazei HDL scade odată cu creșterea raportului molar, din cauza creșterii raportului Zn/Al, ceea ce duce la distorsiuni în rețeaua de straturi HDL ca urmare a diferenței de mărime între ionii Zn^{2+} și Al^{3+} și/sau formarea altor faze (ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

Toate probele studiate prezintă variații semnificative ale valorilor reflectanței în domeniul UV-Vis (200-800 nm). Au fost înregistrate valori maxime de 61-65% în intervalul vizibil (592-660 nm). Spectrele de reflexie înregistrate prin tehnica de reflexie difuză UV-VIS pe suprafața probei au scos la iveală trei benzi de absorbție cu valori ale benzii interzise între 3,2 și 5,3 eV. Valori de ~3,64 eV și ~5,1 eV sunt caracteristice fazei HDL, iar valoarea între 2,94-3,3 eV este atribuită fazei secundare ZnO.

Activitatea fotocatalitică a materialelor nanostructurate 2D de tip ZnAl-HDL, evaluată spectrofotometric pe baza fotodegradării colorantului de albastru de metilen sub iradiere UV, variază între 20-74% în funcție de parametrii de sinteză. Randamentul cel mai bun de degradare (74 și 68%) a fost obținut pentru filmele crescute pe substrat de tip S1 cu o durată de sinteză ridicată de 17 ore (metoda hidrotermală) și 225 minute (metoda CBD), după expunerea la radiații UV (165 nm) timp de 240 minute.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

În ceea ce privește proprietățile electrice, filmele ZnAl-HDL obținute din soluție la presiune atmosferică normală (metoda CBD) sau la presiunea atmosferică mare (hidrotermală) se împart în două categorii:

- I. Filme la care intensitatea curentului măsurat are valori constante foarte mici (nA) în jurul originii, pentru un domeniu de tensiune aplicată mai mic sau mai mare;
- II. Filmele la care intensitatea curentului măsurat nu este constantă în jurul originii, ci variază aproximativ liniar odată cu creșterea tensiunii în ambele domenii de polarizare (pozitive și negative).

Acest comportament electric este determinat de prezența unui număr mare de defecte și impurități în nanostructurile 2D obținute, defecte care sunt direct influențate de morfologie, compoziția fazelor și structura filmului.

Proba cu cea mai redusă rezistență a fost obținută prin metoda CBD pe substrat de tip S5 (12,9 Ω pentru proba S5-13), urmată de probele obținute prin metoda hidrotermală pe substrat de tip S1 (0,51 k Ω și 1,54 k Ω pentru H1-24 și, respectiv H1-12). Probele obținute timp de 120 min, în condiții normale, prezintă cele mai ridicate valori ale rezistenței (creștere cu trei ordine de mărime) și creșterea timpului de sinteză la 225 min rezultând în descreșterea rezistenței electrice.

În general, probele cu comportament electric constant (curent practic nul) în jurul originii pot fi utilizate ca protecție, la tensiuni de polarizare pozitivă rezistența este foarte ridicată iar la tensiuni de polarizare negativă rezistența este scăzută. Materialele sunt utile în aplicații electrice de detecție sau recuperare.

Din categoria probelor cu curent constant în jurul originii, un comportament atipic apare în cazul probei formată din plachete interconectate cu grosime de aprox. 700 nm. Această probă prezintă două aspecte distincte. Primul aspect se referă la o creștere a rezistenței cu trei ordine de mărime (de la 2,75 k Ω la 1,39 M Ω) la trecerea din polarizarea negativă în polarizare pozitivă. Cel de-al doilea aspect, curbele I-U în scară logaritmică prezintă în intervalul de tensiune +0,7 și +2,3 V un fenomen denumit „rezistență derivativă negativă” cu o valoare de 0,28 Ω . Acest comportament deschide posibilitatea utilizării acestora în aplicații noi ce folosesc diode tunel, diode gunn și/sau tranzistori cu o joncțiune.

❖ ***Cu privire la obținerea filmelor Cul din soluție***

Filmele subțiri Cul au fost obținute prin depunere centrifugală (3000 rpm) din soluție de Cul (0,06M) în straturi succesive (1-20 straturi) urmate de tratament termic la 80°C sau prin iodurarea filmelor de Cu (expunere la vapori de iod timp de 15 minute) depuse pe substrat din sticlă. Grosimea filmelor a variat neliniar cu creșterea numărului de straturi, de la 114 nm (1 strat) până la 600 nm (20 de straturi).

Pentru a optimiza adeziunea filmului, s-a studiat umectabilitatea diferitelor substraturi cu soluție Cul (0,06M) ca precursor. Rezultatele măsurărilor indică cele mai bune valori ale unghiului de contact pentru substraturile Si (10°), Si/SiO₂ (16°) și sticlă/ATO (25°).

Filmele prezintă discontinuități și formațiuni insulare cu microporozitate ridicată. După 10 straturi de depunere, s-a observat o schimbare în morfologia filmului cu apariția formațiunilor paralelepipedice auto-organizate cu marginile bine definite care ar putea fi asociate cu formarea monocristalelor Cul.

Durata tratamentului termic post-depunere a influențat continuitatea filmului. Într-o perioadă scurtă de tratament termic (5 minute), suprafața substratului este în cea mai mare parte acoperită de un strat omogen (film), dar pe măsură ce durata tratamentului termic crește, se constată

Concluzii finale, contribuții personale și direcții de cercetare viitoare

discontinuități și formațiuni insulare cu porozitate ridicată, cel mai probabil cauzate de creșterea gradului de contracție a filmului. Imaginile SEM-EDX au confirmat formarea unui strat Cul continuu, depus pe toată suprafața substratului, cu suprapunerea unor insule Cul pe măsură ce numărul straturilor depuse a crescut.

Formațiuni Cul sferice cu diametre medii cuprinse între 3-18 μm și structuri poroase, investigate pentru proprietățile fotocatalitice, au fost obținute din soluția Cul pe substraturi Si/SiO₂, prin adăugarea de apă distilată în soluție de Cul.

Filmele obținute prin iodurare sunt compacte și acoperă întreaga suprafață a substratului, constând din granule de Cul poliedrice (inclusiv piramide tetragonale) aranjate compact pe suprafața substratului.

Filmele obținute prin ambele metode au cristalinitate ridicată și constau din faza γ -Cul. Dimensiunea cristalină variază în funcție de metoda de preparare, de la aproximativ 30 nm pentru filmele obținute prin iodurare până la aproximativ 18 nm pentru filmele depuse din soluție de Cul. Filmele depuse prin iodurare constau din granule cu morfologie piramidă tetragonală și dimensiuni în intervalul 80-500 nm.

S-au observat valori optice bune și foarte bune pentru filmele depuse din soluție, cele cu două straturi (D2) și trei (D3) au o transmitanță de aproximativ 90% și o reflectanță de 9,7% și, respectiv, 5,6% în domeniu VIS-NIR. Pentru probele obținute prin iodurare (I1), transmitanța scade substanțial atingând un maxim de 47% la 1100 nm în domeniul infraroșu apropiat (NIR). Grosimea filmului este factorul determinant a valorii transmitanței optice din domeniul VIZ, iar reflectanța redusă este direct corelată cu valoarea mare a rugozității suprafeței.

Pentru filmele obținute din soluție prin metoda centrifugării, valorile calculate ale benzii interzise sunt cuprinse între 3,762 și 3,822 eV. Pentru filmul obținut prin metoda iodurării, E_g are valoarea de 1,544 eV.

Variația rezistenței electrice este foarte mare (până la șase ordine de mărime, între 10^6 - 10^{12} Ωm) pentru filme cu 2-5 straturi și scade (până la 1-2 ordine de mărime, între 10^4 - 10^6 Ωm) pentru filmele cu 15 straturi. Scăderea rezistivității (de până la 50 de ori) pentru filmele cu 15 straturi este asociată cu creșterea numărului de purtători și a mobilității electronilor ca urmare a creșterii grosimii filmelor și a îmbunătățirii morfologiei și a contactului dintre particule pentru filmele cu un număr mai mare de depuneri.

S-au construit dispozitive analoge tranzistorilor care conțin filme de Cul depuse din soluție, ce descriu un comportament similar cu unii tranzistori cu canal inițial, rezistența fiind influențată de tensiunea aplicată pe electrodul poartă.

În cazul dispozitivului creat cu 15 straturi de depunere (D15), se observă un comportament similar unui tranzistor MOS de *tip* -p cu canal inițial. La tensiuni de 12 V aplicate pe electrodul poartă, dispozitivul este blocat (rezistența canalului este mare). Acest dispozitiv ar putea fi utilizat în aplicații de comutație a curenților foarte mici (aifșoare LCD) în care dispozitivul trebuie să fie transparent.

6.2. Contribuții personale

Contribuțiile personale în realizarea acestei teze au constatat în:

- Obținerea la temperaturi foarte scăzute (180°C), utilizând o dispersie alcoolică de nanoparticule de ZnO (7,5-24 nm), a unor filme subțiri transparente și fără fisuri (grosime 120-880 nm) cu un mecanism de conductivitate electrică de tip ohmic și rezistivitate minimă de $27 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ (la grosimea de 880 nm), după tratament în atmosferă reducătoare. Aceste rezultate, împreună cu valorile indicelui de refracție și a coeficientului de extincție, recomandă filmele obținute pentru utilizarea acestora în aplicații electronice transparente.
- Obținerea de nanoparticule ZnO de tip puncte cuantice (2-7 nm) prin metoda coprecipitării în vederea preparării dispersiei alcoolice de nanoparticule utilizată la depunerea filmelor mai sus menționate.
- Sinteza materialelor 2D nanostructurate de tip ZnAl-HDL pe substraturi de carton metalizat.
- Investigarea efectului diferiților parametri de sinteză (concentrația soluției, durata și temperatura, tipul substratului) asupra proprietăților optice și electrice (caracteristicile I-U și mecanismul de conducție) ale filmelor nanostructurate pe bază de ZnAl-HDL. Nu au fost identificate în literatura de specialitate informații similare privind proprietățile electrice pentru acest tip de filme.
- Evidențierea a două tipuri de comportament electric (din caracteristicile I-U) ale filmelor nanostructurate ZnAl-HDL: comportament constant (curent practic nul) în jurul originii cu potențiale aplicații electrice pentru detecție (I) și comportament cu creșterea liniară a intensității curentului în ambele domenii de polarizare, pozitivă și negativă, cu aplicații potențiale în senzori și dispozitive electronice (II).
- Evidențierea, în cazul probei de ZnAl-HDL cu plachete interconectate groase (aproximativ 700 nm grosime), a fenomenului numit "rezistență derivativă negativă" cu o valoare de 0,28 Ω , ce deschide posibilități pentru utilizare în aplicații noi cum ar fi dispozitive de tip diode tunel (Gunn diode) și/sau tranzistori cu joncțiune.
- Evidențierea mecanismelor de conducție electrice (ohmic sau CLSS) în interiorul probelor ZnAl-HDL, în domeniul polarizării de la -5V la + 5V.
- Evidențierea de proprietăți fotocatalitice cu eficiență de 74% (la fotodegradarea albastrului de metilen) la filme nanostructurate ZnAl-HDL obținute în condiții hidrotermale.
- Investigarea efectului diferiților parametri de procesare și post-procesare (tratament termic) asupra caracteristicilor electrice ale filmelor subțiri semiconductoare CuI depuse din soluție.
- Evidențierea comportamentului electric (caracteristica I-U) în cazul filmelor depuse din soluție de CuI, efectul geometriei electrozilor și a distanței dintre electrozi asupra caracteristicii I-U.
- Proiectarea, construcția și caracterizarea funcțională a structurilor de tip TFT, având canal activ filme de CuI. Date similare nu au fost raportate până acum în literatură.
- Evidențierea în cazul structurilor de tip TFT cu canal film CuI cu 15 straturi depuse din soluție a unui comportament asemănător tranzistorilor FET cu canal tip -p, având aplicații potențiale în dispozitive transparente de comutare care folosesc curenți foarte mici (afișoare).

*Concluzii finale, contribuții personale și direcții de cercetare viitoare***6.3 Direcții de cercetare viitoare**

Cercetările inițiate și prezente în această teză, în special cele referitoare la sinteza și caracterizarea straturilor ZnAl-HDL și a filmelor de CuI care au un grad ridicat de originalitate, au deschis posibilitatea și oportunitatea dezvoltării de **noi direcții de cercetare**, dintre care menționăm:

- Implementarea la temperaturi sub 200°C a filmelor subțiri de ZnO depuse din dispersii de nanoparticule în diverse dispozitive utilizate în electronica flexibilă și transparentă;
- Aprofundarea studiilor electrice asupra proprietăților straturilor ZnAl-HDL cu dezvoltarea de noi aplicații electrice/electronice, cum ar fi:
 - investigarea fenomenului numit „rezistență derivativă negativă” pentru aplicații noi în dispozitive de tip diode tunel, diode Gunn, tranzistori unijonctiune;
 - investigarea comportamentului electric constant (curent practic nul) în jurul originii pentru aplicații de protecție și detecție.
- Aprofundarea studiilor privind comportarea electrică a filmelor subțiri de CuI, care implementate drept canal în dispozitive analoge tranzistorilor au evidențiat un comportament similar tranzistorilor cu canal inițial, rezistența fiind influențată de tensiunea aplicată pe electrodul poartă. Se are în vedere implementarea acestor filme drept canal în dispozitive care ar putea fi utilizate în aplicații de comutație a curenților foarte mici (afișoare) în electronica transparentă.

Lista lucrărilor publicate și prezentate la manifestări științifice**Lucrări publicate**

Alexa, N. Tigau, A. Petrica, A. Pimentel, R. Branquinho, D. Salgueiro, T. R. Calmeiro, R. Martins, E. Fortunato, V. Musat; 2015. *Morphological and optical characterization of transparent thin films obtained at low temperature using ZnO nanoparticles*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; ISI; Vol.17/ No.9-10/09-10/2015; 1288 – 1295.

Alexa, A. Pimentel, T. Calmeiro, A. Istrate, E. Fortunato, V. Musat; *Conductive-Atomic Force Microscopy investigation of the electrical proprieties of low temperature deposited ZnO transparent thin films*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science; BDI; No.2/ ISSN 1453–083X/2015; 22-26.

Lucrări comunicate (conferințe naționale și internaționale)

A. Alexa, A. Pimentel, V. Musat, E. Fortunato; *2D nanostructures grown on tetrapack substrate by aqueous chemical bath deposition*. Ediția a 4-a Conferinței Școlilor doctorale CSSD-UDJG Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați 2-3.06.2016, România – prezentare poster - **premiul I**.

A. Alexa, N. Tigau, A. Petrica, A. Pimentel, R. Branquinho, S. Daniela, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato, V. Musat; *From solution based zinc oxide nanoparticles to transparent thin films processed at low temperature*. Conferința "European Materials Research Society 2015 Spring Meeting" 11-15.05.2015 Lille, Franța - prezentare poster.

A. Tăbăcaru, V. Mușat, V. Ghisman, **A. Alexa**, N. Țigău; *Photoluminescent hybrid materials based on ZnO*. Ediția a 2-a Conferinței Școlilor doctorale CSSD-UDJG Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați 16.05.2014 – prezentare orală.

A. Alexa,. Îndrumător: Prof.Dr.Chim. V. Mușat; *Filme subțiri pe bază de oxizi metalici nanostructurați obținute la temperaturi scăzute*; A doua sesiune științifică a doctoranzilor, membri

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

ai grupului tinta al proiectului POSDRU 132397/2014, în cadrul căreia a fost prezentat stadiul tezei de doctorat, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați 02.12.2015; prezentare orală.

A. Alexa, Îndrumător: Prof.Dr.Chim. V. Mușat; *Filme subțiri oxidice cu aplicații în electronică și senzori*; Prima sesiune științifică a doctoranzilor, membri ai grupului tinta al proiectului POSDRU 132397/2014. în cadrul careia a fost prezentat stadiul tezei de doctorat; Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați 29.09.2014; prezentare orală.

Referințe bibliografice

Capitolul 1

- [1.1] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*, Wiley (2013), ISBN-13: 978-0470683736;
- [1.2] S. Pearton, *GaN and ZnO-based Materials and Devices*, Springer (2012);
- [1.3] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensors Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications*, 2, Springer (2014);
- [1.4] M. Hadis, O. Umit, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH (2007);
- [1.5] D. Tobjork, D., R. Osterbacka, *Paper Electronics*, Advanced Materials, 23 (2011) 1935-61;
- [1.6] V. Mușat, A.M. Rego, R. Monteiro, E. Fortunato, *Microstructure and gas-sensing properties of sol-gel ZnO thin films*, Thin Solid Films 516 (7) (2008), 1512-1515;
- [1.7] V. Mușat, E. Fortunato, M. Purica, M. Mazilu, A.M.B. do Rego, B. Diaconu, *Multifunctional zinc oxide nanostructures for a new generation of devices*, Materials Chemistry and Physics 132 (2) (2012), 339-346;
- [1.8] A. Facchetti, *Transparent Electronics from Synthesis to Applications*, Wiley (2010);
- [1.9] D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, (2010), ISBN 978-1-4419-1637-2;
- [1.10] H. Hartnagel, A. Dawar, A. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Bristol: IOP Publishing, (1995);
- [1.11] J. Chennupati, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures- Processing, Properties and Applications*, (2006), Elsevier Limited ISBN: 978-0-08-044722-3;
- [1.12] M.S.R. Rao, T. Okada, *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*, Springer Series in Materials Science, 180 (2014);
- [1.13] V. Mușat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, *Al-doped ZnO thin films by sol-gel method*, Surface and Coatings Technology 180 (2004), 659-662;
- [1.14] V. Mușat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, *Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO: Al thin films*, Thin Solid Films 502 (1) (2006), 219-222;
- [1.15] C. Liu, W. Lee, T-L. Shih, *Synthesis of ZnO Nanoparticles to Fabricate a Mask-Free Thin-Film Transistor by Inkjet Printing*, Journal of Nanotechnology, ID710908 (2012);
- [1.16] V. Mușat, *Filme subțiri multifuncționale*, Ed Cermi Iași (2007);

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.17] A.E. Danks, S.R. Hal, Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Mater. Horiz., 3 (2016) 91-112;
- [1.18] V. Mușat, A. Tăbăcaru, B.Ș. Vasile, V.A. Surdu, *Size-dependent photoluminescence of zinc oxide quantum dots through organosilane functionalization*, RSC Advances 4 (108), 63128-63136;
- [1.19] R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre, *Solution processing of transparent conductors: from flask to film*, Chem Soc Rev, 40 (2011) 5406-5441;
- [1.20] D. Weber, S. Botnaraș, D.V. Pham, J. Steiger, L.D. Cola, *Functionalized ZnO nanoparticles for thin-film transistors: support of ligand removal by non-thermal methods*, J. Mater. Chem. C, (2013), 1, 3098
- [1.21] S. Lee, S. Jeong, D. Kim, B. K. Park, J. Moon, *Fabrication of a solution-processed thin-film transistor using zinc oxide nanoparticles and zinc acetate*, Superlattices and Microstructures, 42 (2007) 361–368;
- [1.22] C.M. Donega, *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, Springer (2014);
- [1.23] J.A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia, *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, Wiley (2007);
- [1.24] A. Alexa, N. Tigau, A. Petrica, A. Pimentel, R. Branquinho, D. Salgueiro, T. R. Calmeiro, R. Martins, E. Fortunato, V. Musat; *Morphological and optical characterization of transparent thin films obtained at low temperature using ZnO nanoparticles*, (2015) Journal of Optoelectronics and Advanced Materials; ISI; Vol.17/ No.9-10/09-10/2015; 1288 - 1295;
- [1.25] M.J. Callahan, D. Ehrentraut, M.N. Alexander, B. Wang, *Growth mechanisms and properties of hydrothermal ZnO*, (2011), John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-51971-4;
- [1.26] M. (Bușilă) Ibănescu, *Materiale nanostructurate pe bază de ZnO cu proprietăți fotocatalitice și antimicrobiene*, Teză de doctorat, UDJG, (2013), Seria I5 Nr. 3;
- [1.27] D. Chen, X. Jiao, G. Cheng, *Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies*, Solid State Commun., 113 (2000) 363-366;
- [1.28] C.H. Lu, K.I. Yeh, *Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder*, Ceram. Int., 26 (2000) 351-357;
- [1.29] B.G. Wang, E.W. Shi and A.Z. Zhong, *Understanding and controlling the morphology of ZnO crystallites under hydrothermal conditions*, Cryst. Res. Technol., 32 (1997) 659-667;
- [1.30] B.G. Wang, *Understanding and controlling the morphology of ZnO crystallites under hydrothermal conditions*, Cryst. Res. Technol., 33 (1998) 937;
- [1.31] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, J., *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*, Cryst. Growth, 203 (1999) 186-196;
- [1.32] J. Huang, C. Xia, L. Cao, and X. Zeng, *Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology*, Materials Science and Engineering B, 150(3) (2008), 187-193;
- [1.33] A., Kołodziejczak-Radzimska, T., Jesionowski, *Zinc Oxide- From synthesis to application: A review*, Materials, (2014), 7, 2833-2881, ISSN 1996-1944, doi:10.3390/ma7042833;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.34] R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet, and A. R. Daud, *Effect of microwave power on the morphology and optical property of zinc oxide nano-structures prepared via a microwave-assisted aqueous solution method*, Materials Chemistry and Physics, 125 (3) (2011) 846-852;
- [1.35] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger, *Overcoming doping bottlenecks in semiconductors and wide-gap materials*, Physica B, 976 (1999) 273-274,
- [1.36] T.D. Canh, N.V. Tuyen, and N.N. Long, *Influence of solvents on the growth of zinc oxide nanoparticles fabricated by microwave irradiation*, VNU Journal of Science, Mathematics Physics, 25 (2009) 71-76;
- [1.37] A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F.M. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato, *Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study*, J Mater Sci, 50 (2015) 5777-5787;
- [1.38] M. Singh, H.M. Haverinen, P. Dhagat, G.E. Jabbour, *Inkjet printing-process and its applications*, Adv. Mater., 22 (2010) 673-685;
- [1.39] P.J. Wojcik, L. Santos, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, *Tailoring morphology and structure of tungsten oxide nanoparticles for inkjet printed electrochromic devices*, Nanoscale, 7 (2015) 1696-1708;
- [1.40] C-H. Choi, L-Y. Lin, C-C. Cheng, C-H. Chang, *Printed oxide thin film transistors: A mini review*, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4(4) (2015) P3044-P3051;
- [1.41] S.T. Meyers, J.T. Anderson, C.M. Hung, J. Thompson, J.F. Wager, D.A. Keszler, *Aqueous Inorganic Inks for Low-Temperature Fabrication of ZnO TFTs*, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 17603;
- [1.42] S. Lee, Y. Jeong, S. Jeong, J. Lee, M. Jeon, J. Moon, *Solution-processed ZnO nanoparticle-based semiconductor oxide thin-film transistors*, Superlattices and Microstructures, 44 (2008) 761-769;
- [1.43] S.Y. Cho, Y.H. Kang, J.-Y. Jung, S.Y. Nam, J. Lim, S.C. Yoon, D.H. Choi, C. Lee, *Novel zinc oxide inks with zinc oxide nanoparticles for low temperature, solution-processed thin-film transistors*, Chem. Mater., 24 (2012) 3517-3524;
- [1.44] E. López-Mena, S. Jiménez-Sandoval, O. Jiménez-Sandoval, *ZnO thin films prepared at low annealing temperatures, from a novel, simple sol-gel precursor solution*, J Sol-Gel Sci Technol 74 (2015) 419-424;
- [1.45] S. Bhasha, P. Malik, S. Santosh, J. Purnima, *Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide thin films*, J Nanomedicine & Nanotechnology, 6(4) (2015) 1000306;
- [1.46] J.A. Alvarado, A. Maldonado, H. Juarez, M. Pacio, *Synthesis of colloidal ZnO nanoparticles and deposit of thin films by spin coating technique*, Journal of Nanomaterials, 2013 (2013) 903191;
- [1.47] M. Berber, V. Bulto, R. Kließ, H. Hahn, *Transparent nanocrystalline ZnO films prepared by spin coating*, Scripta Materialia 53 (2005) 547-551;
- [1.48] X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, *ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property*, Sensors and Actuators B, 102 (2004) 248-252;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.49] F. Geng, R. Ma, T. Sasaki, *Anion-Exchangeable Layered Materials Based on Rare-Earth Phosphors: Unique Combination of Rare-Earth Host and Exchangeable Anions*. Acc. Chem. Res., 43(9) (2010) 1177-1185;
- [1.50] K.J. Martin, T.J. Pinnavaia, *Layered double hydroxide as supported anionic agents. Halide ion reactivity in $Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O$* . J Am Chem Soc, 108 (1986) 541-542;
- [1.51] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, *Preparation of Layered Double Hydroxides*. Struct Bond, 119 (2006) 89-119;
- [1.52] E. Manasse, *Rocce eritree e di aden della collezione issel*, Atti Soc Toscana Sc Nat Proc Verb, 24 (1915), 92;
- [1.53] Q. Wang, D. O'Hare, *Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets*, Chem Rev, 112 (2012) 4124-4155;
- [1.54] A. de Roy, C. Forano, C. Besse, J.P. In, V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers Inc, New York, 2001, 8;
- [1.55] V.R.R. Cunha, A.M. Da C. Ferreira, V.R.L. Constantino, J. Tronto, J. B. Valim, *Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgánicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico*, Quím. Nova vol.33 no.1 São Paulo (2010);
- [1.56] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, *Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides*, J Braz Chem Soc, 11 (2000) 64-70;
- [1.57] A. Rabenau, *The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry*, Angew Chem Int Ed, 24 (1985) 1026-1040;
- [1.58] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik, *Concomitant synthesis of highly crystalline Zn–Al layered double hydroxide and ZnO: Phase interconversion and enhanced photocatalytic activity*, Journal of Colloid and Interface Science, 366 (2012) 28-36;
- [1.59] A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Hussein, A. Zakaria, *Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide*, Journal of Alloys and Compounds, 539 (2012) 154-160;
- [1.60] B. Yang, Z. Yang, R. Wang, *Facile synthesis of novel two-dimensional silver-coated layered double hydroxide nanosheets as advanced anode material for Ni-Zn secondary batteries*, Journal of Power Sources, 251 (2014) 14-19;
- [1.61] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdenouni, N. Barka, *Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterization and dye removal properties*, Journal of Taibah University for Science, 2015;
- [1.62] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, Catal Today, 11 (1991) 173-301;
- [1.63] K. Abderrazek, F.S. Najoua, E. Srasra, *Synthesis and characterization of [1.Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity*, Applied Clay Science, 119 (2016) 229-235;
- [1.64] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. Witte, G. Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, *Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application*, Microporous and Mesoporous Materials, 113 (2008) 296-304;
- [1.65] Zi Gu, J.J. Atherton, Z.P. Xu, *Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications*, Chem. Commun., (2015), 51, 3024;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.66] R. Tian, M. Li, H. Teng, H. Luo, D. Yan, M. Wei, *Surface enhanced Raman scattering based on Au nanoparticles/layered double hydroxide ultrathin films*, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 5167-5174;
- [1.67] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Hussein, *Thermal, optical and dielectric properties of Zn–Al layered double hydroxide*, Applied Clay Science, 56 (2012) 68-76;
- [1.68] D. Scarpellini, C. Leonardi, A. Mattoccia, L. Di Giamberardino, P.G. Medaglia, G. Mantini, F. Gatta, E. Giovine, V. Foglietti, C. Falconi, A. Orsini, R. Pizzoferrato, *Solution-Grown Zn/Al Layered Double Hydroxide Nanoplatelets onto Al Thin Films: Fine Control of Position and Lateral Thickness*, Journal of Nanomaterials, (2015);
- [1.69] Y. Liu, Z. Yang, X. Xie, J. Huang, X. Wen, *Layered Double Oxides Nano-flakes Derived from Layered Double Hydroxides: Preparation, Properties and Application in Zinc/Nickel Secondary Batteries*, Electrochimica Acta, 185 (2015) 190-197;
- [1.70] X. Fan, Z. Yang, X. Xie, W. Long, R. Wang, Z. Hou, *The electrochemical behaviors of Zn/Al-LDH-hydroxide in Zn/Ni secondary cells*, Journal of Power Sources, 241 (2013) 404-409;
- [1.71] J. Huang, Z. Yang, R. Wang, Z. Zhang, Z. Feng, X. Xie, *Zn–Al layered double oxides as high-performance anode materials for zinc-based secondary battery*, J. Mater. Chem. A, 3 (2015), 7429-7436;
- [1.72] S. Inudo, M. Miyake și T. Hirato, *Electrical properties of CuI films prepared by spin coating*, Phys. Status Solidi A 210, 11 (2013) 2395-2398;
- [1.73] M. Grundmann, F.L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. Wenckstern, *Cuprous iodide- a p-type transparent semiconductor: history and novel applications*, Phys. Status Solidi A 210, 9 (2013) 1671-1703;
- [1.74] M.N. Amalina, M.A. Azman, M.M. Rusop, *Effect of the precursor solution concentration of CuI thin film deposited by spin coating method*, Advanced Materials Research, 364 (2012) 417-421;
- [1.75] Benjamin.bmm27, [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_iodide);
- [1.76] T. Goto, T. Takahashi, M. Ueta, *Exciton luminescence of CuCl, CuBr and CuI single crystals*, J. Phys. Soc. Jpn., 24 (1968) 314-327;
- [1.77] C. Schwab, R. Robinc, *Photoelastic properties of cuprous halides*, Opt. Commun., 4 (1971) 304-306;
- [1.78] C. Heremans, B. J. Wuensch, *Growth of single crystals of fast-ion conducting binary and ternary copper and silver halides for neutron scattering*, J. Cryst. Growth, 128 (1993) 1069-1077;
- [1.79] L. Zhang, Y.-J. Zhu, *ZnO micro- and nano-structures: microwave-assisted solvothermal synthesis, morphology control and photocatalytic properties*, Appl. Phys. A, 97 (2009) 847-852;
- [1.80] G.P. Shevchenko, I. Yu. Piskunovich, V.A. Zhuravkov, Y.V. Bokshits, *Synthesis, morphology, and optical properties of CuI microcrystals*, Inorg. Mater., 48 (2012) 630-634;
- [1.81] M. Gu, P. Gao, X.-L. Liu, S.-M. Huang, B. Liu, C. Ni, R.-K. Xu, J.-M. Ning, *Crystal growth and characterization of CuI single crystals by solvent evaporation technique*, Mater. Res. Bull., 45 (2010) 636-639;
- [1.82] P. Gao, M. Gu, X. Liu, C.-F. Yang, Y.-Q. Zheng, E.-W. Shi, *Large CuI crystal growth by evaporation technique and its growth mechanism*, CrystEngComm, 15 (2013) 2934;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.83] D. Chen, Y. Wang, Z. Lin, J. Huang, X. Chen, D. Pan, F. Huang, *Growth strategy and physical properties of the high mobility p-type CuI crystal*, Crystal Growth Design Comm., 10 (2010) 2057-2060;
- [1.84] Y. Lv, Z. Xu, L. Ye, Z. Zhang, G. Su, X. Zhuang, *Large γ -CuI semiconductor single crystal growth by a temperature reduction method from an NH₄I aqueous solution*, CrystEngComm, (2015) DOI: 10.1039/c4ce02045f;
- [1.85] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *p-type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO₂*, Nature, 389 (1997) 939-942;
- [1.86] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap*, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 220-222;
- [1.87] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Degenerate p-type conductivity in wide-gap LaCuOS_{1-x}Sex (x = 0-1) epitaxial films*, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 1048-1050;
- [1.88] J.C. Fan, Z. Xie, *As-doped p-type ZnO films grown on SiO₂/Si by radio frequency magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 6358-6361;
- [1.89] M. McLaurin, T.E. Mates, J.S. Speck, *Molecular-Beam Epitaxy of p-Type m-Plane GaN*, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 262104;
- [1.90] K. Bädeker, *Über die elektrischen leitfähigkeit und die termoelektrische kraft einiger schwermetallverbindungen*, Ann. Physik, 327 (1907) 749-766;
- [1.91] K. Bädeker, *Über eine eigentümliche form elektrischen leitvermögens bei festen köpern*, Ann. Physik, 334 (1909) 566-584;
- [1.92] C.S. Herrick, *Oxygen-inhibited Grain Growth in Thin Films of Semiconducting Cuprous Iodide*, Nature, 211 (1966) 958-959;
- [1.93] M. Shiojiri, *Reaction of iodine vapor with vacuum-deposited metal films*, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 53 (1975) 96-104;
- [1.94] R.A. Montani, J.C. Bazán, *Electronic conductivity and chemical diffusion coefficient of cadmium-doped cuprous iodide*, Solid State Ion. 46 (1991), 211-216;
- [1.95] B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov, V.M. Shevlyuga, *CuI growth on copper surfaces under molecular iodine action: influence of the surface anisotropy in the iodine monolayer*, Surf. Sci., 203 (2004) 566-568;
- [1.96] B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov, V.V. Cherkez, *Epitaxial Growth of Semiconductor Thin Films on Metals in the Halogenation Process. Atomic Structure of Copper Iodide on the Cu(110) Surface*, Journal of Experimental and Theoretical Physics Lett., 83:4 (2006) 162-166;
- [1.97] P.M. Sirimanne, M. Rusop, T. Shirata, T. Soga, and T. Ji, *Characterization of transparent conducting CuI thin films prepared by pulse laser deposition technique*, Chem. Phys. Lett., 366 (2002) 485-489;
- [1.98] M. Rusop, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Copper iodide thin films as a p-type electrical conductivity in dye-sensitized p-CuI/dye/n-TiO₂ heterojunction*, Solid State Solar Cells, Surf. Rev. Lett., 11 (2004) 577;
- [1.99] T. Tanaka, K. Kawabata, and M. Hirose, *Transparent, conductive CuI films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 281-282 (1996) 179-181;

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [1.100] M. Zi, J. Li, Z. Zhang, X. Wang, J. Han, X. Yang, Z. Qiu, H. Gong, Z. Ji, B. Cao, *Effect of deposition temperature on transparent conductive properties of g-CuI film prepared by vacuum thermal evaporation*, Phys. Status Solidi A 212, 7 (2015) 1466-1470;
- [1.101] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, G.M.L.P. Aponsu, K.G.U Wijayantha, *Deposition of thin conducting films of CuI on glass*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 55 (1998) 283-289;
- [1.102] H. Kang, R. Liu, K. Chen, Y. Zheng, and Z. Xu, *Electrodeposition and optical properties of highly oriented -CuI thin films*, Electrochim. Acta, 55 (2010) 8121;
- [1.103] Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, and Y. Yoshida, *Glancing angle deposition of copper iodide nanocrystals for efficient organic photovoltaics*, Nano Lett., 12 (2012) 4146-52;
- [1.104] C.-T. Hsu, H.-H. Chung, A.S. Kumar, and J.M. Zen, *Povel preparation and photoelectrochemical properties of γ -CuI semiconductor nanocrystallites on screen-printed carbon electrodes*, Electroanalysis, 17 (2005) 1822;
- [1.105] B. Sharma, M.K. Rabinal, *Ambient synthesis and optoelectronic properties of copper iodide semiconductor nanoparticles*, J. Alloys Compd., 556 (2013) 198-202;
- [1.106] H. Li and X. Li, *Preparation and characterization of cuprous iodide nanoparticles*, Inorg. Mater., 43 (2007) 85;
- [1.107] Y. Masumoto, K. Kawabata, T. Kawazoe, *Quantum size effect and persistent hole burning of CuI nanocrystals*, Phys. Rev. B, 52 (1995) 7834-7837;
- [1.108] M.N. Amalina, M.Z. Musa, M. Rusop, *Electrical optical properties of nanostructured Copper (i) Iodide thin films for DSSC*, (2011) International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications (ICEDSA)
- [1.109] N. Yamada, R. Ino, Y. Ninomiya, *Truly transparent p-type γ -CuI thin films with high hole mobility*, Chem. Mater., 28 (14) (2016) 4971-4981;

Capitolul 2

- [2.1] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, L. Marchesea, C. Bisio, *Preparation of Luminescent ZnO Nanoparticles Modified with Aminopropyltriethoxy Silane for Optoelectronic Applications*, The Royal Society of Chemistry, 37 (2013) 2103-2109;
- [2.2] F.-L. Schein, H. Wenckstern, M. Grundmann, *Transparent p-CuI/n-ZnO heterojunction diodes*, Applied Physics Letters 102, 092109 (2013)
- [2.3] F. K. Hansen, *The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces, A short overview of frequently used methods*, Department of Chemistry, University of Oslo, 2004;
- [2.4] A. AlKahlout, *A wet chemical preparation of transparent conducting thin films of Ga-doped ZnO nanoparticles*, J Sol-Gel Sci Technol, 67 (2013) 331-338;
- [2.5] N. Ghraïri, F. Aousgi, M. Zribi, M. Kanzari, *Comparative studies of the properties of thermal annealed Sb₂S₃ thin films*, Chalcogenide Letters, 7(3) (2010) 217-225;
- [2.6] L. Yang and B. Kruse, *Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application*, J Opt Soc Am A Opt Image Sci Vis, 21(10), 2004, 1933-41.

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

[2.7] ISO 10678:2010- *Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.*

[2.8] N. Bukun, A. Vinokurov, M. Vinokurova, L. Derlyukova, Y. Dobrovolsky, A. Levchenko, *Chemisorption and electrochemical reactions of SO₂ on modified SnO₂ electrodes*, Sens. Actuators B, 106 (2005) 153-157.

Capitolul 3

[3.1] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, L. Marchesea, C. Bisio, *Preparation of luminescent ZnO nanoparticles modified with aminopropyltriethoxy silane for optoelectronic applications*, The Royal Society of Chemistry, 37 (2013) 2103-2109;

[3.2] M.F. Elkady, H. Hassan, E.E. Hafez, A. Fouad, *Construction of zinc oxide into different morphological structures to be utilized as antimicrobial agent against multidrug resistant bacteria*, Bioinorg Chem Appl., 2015 (2015) 536854;

[3.3] Z. Emami-Karvani, P. Chehraz, *Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on Gram-positive and Gram-negative bacteria*, African Journal of Microbiology Research, 5(12) (2011) 1368-1373;

[3.4] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2006

[3.5] A. Alexa, A. Pimentel, T. Calmeiro, A. Istrate, E. Fortunato, V. Musat, *Conductive-Atomic Force Microscopy investigation of the electrical proprieties of low temperature deposited ZnO transparent thin films*, (2015), The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science No.2/ ISSN 1453-083X/2015; 22-26;

Capitolul 4

[4.1] Y. Li, S. Li, Y. Zhang, M. Yu, J. Liu, *Enhanced protective Zn-Al layered double hydroxide film fabricated on anodized 2198 aluminum alloy*, Journal of Alloys and Compounds 630 (2015) 29-36;

[4.2] Y. Liu, Z. Yang, X. Xie, J. Huang, X. Wen, *Layered Double Oxides Nano-flakes Derived From Layered Double Hydroxides: Preparation, Properties and Application in Zinc/Nickel Secondary Batteries*, Electrochimica Acta 185 (2015) 190-197;

[4.3] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates*. Applied Catalysis B: Environmental 60 (1-2) (2005) 1-11.

[4.4] W. Shi, M. Wei, L. Jin and C. Li, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2007, 47, 58-65.

[4.5] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita, *Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction*, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 3987 - 3994

[4.6] J. Huan, Z. Yang, R. Wang, Z. Zhang, Z. Feng, X. Xie, *Zn-Al layered double oxides as high-performance*, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 7429-7436

anode materials for zinc-based secondary battery, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 7429-7436

Filme subțiri și nanostructuri funcționale obținute din soluție la temperaturi scăzute

- [4.7] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita, Intercalation behavior of amino acids into Zn–Al-layered double hydroxide by calcination–rehydration reaction, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3987 – 3994
- [4.8] A. A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Hussein, A. Zakaria, Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *Journal of Solid State Chemistry* 191 (2012) 271–278
- [4.9] H. C. Zeng, Z. P. Xu and M. Qian, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2277
- [4.10] Q. Wu, A. Olafsen, Ø. B. Vistad, K. Knudsen, J. Roots, J. S. Pedersen and P. Norby, to be submitted.
- [4.11] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita, Intercalation behavior of amino acids into Zn–Al-layered double hydroxide by calcination–rehydration reaction, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3987 – 3994
- [4.12] D. R. Hines and S. A. Solin, Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides, *Physical Review B* Volume 61, Number 17 1 May 2000-I, 113480
- [4.13] A.C., Dodd, A.J., McKinley, M., Saunders, T., Tsuzuki, *Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide*, *J Nanoparticle Res*, 8 (2006) 43-51;
- [4.14] R. Ullah, J. Dutta, *Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles*, *J Hazard Mater*, 156 (2008) 194-200;
- [4.15] D. Yan, M. Wei, *Photofunctional Layered Materials, Structure and Bonding*, 166 (2015) Springer;

Capitolul 5

- [5.1] T. Prakash, *Influence of temperature of physical properties of copper (I) iodide*, *Adv. Mat. Lett*, 2(2) (2011) 131-135;
- [5.2] J. Pan, S. Yang, Y. Li, L. Han, X. Li, and Y. Cul, *Crystal Growth & Design*, 9 (2009) 3825-3827;
- [5.3] M. Yang, J.-Z. Xu, S. X, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *Preparation of porous spherical Cul nanoparticles*, *Inorganic Chemistry Communications*, 7 (2004) 628-630;